

**EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMAS ACEITE DE PALMA-
METANOL-BIODIESEL Y BIODIESEL-METANOL-GLICERINA**

ANDRES JOAQUIN CALDERON VERGARA

SANDRA LILIANA RODRÍGUEZ LEÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS**

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2009

**EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS SISTEMAS ACEITE DE PALMA-
METANOL-BIODIESEL Y BIODIESEL-METANOL-GLICERINA**

ANDRÉS JOAQUÍN CALDERÓN VERGARA

SANDRA LILIANA RODRÍGUEZ LEÓN

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directora:

MARTHA JOSEFINA PARRA

Ph.D Ingeniería Química

Co-Director:

VIATCHESLAV KAFAROV

Ph.D Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS**

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2009

DEDICATORIA

A mí mamá Amparo, por toda una vida de dedicación, amor, esmero y continuo trabajo. Hoy que culmino con éxito esta etapa de mi vida miró hacia atrás y veo la grandeza de Dios al bendecirme con tu existencia. Sin tí esto no hubiese sido posible, gracias por no desfallecer, por creer en mí y sobre todo por apostarle a que lograríamos juntas alcanzar este sueño.

A mí papá Antonio, por el apoyo y colaboración que me ha brindado a lo largo de estos años porque sé que también goza de alegría con este triunfo.

A mis hermanas Magda y Paula, porque con ellas he crecido, compartido y vivido momentos maravillosos que me hicieron madurar y ser una mejor persona.

A Anderson, por ser ese pedacito que le hacía falta a mi vida. Tú eres la razón por la cual me siento hoy más feliz y agradezco a Dios por cruzar nuestros caminos en el momento que menos esperaba.

Sandra L.

Quiero agradecerle a DIOS por las bendiciones que me ha concedido, dedicándole este trabajo fruto del esfuerzo y la perseverancia, a Él le debo todo lo que soy.

A mis padres que han consagrado gran parte de su vida a trabajar por mí, por sus consejos, compañía, apoyo y amor; ellos son los pilares de mi vida.

A mi hermanita a quien tanto quiero.

A mi novia Paula, que siempre ha estado conmigo incondicionalmente.

A mis grandes amigos, que DIOS los colme de bendiciones.

Andrés J.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por mantener en nosotros ese espíritu de trabajo y tenacidad durante un año de aciertos y desaciertos.

A nuestros padres porque sin ellos no hubiese sido posible alcanzar las metas obtenidas hasta el momento.

A Martica por la confianza que depositó en nosotros y la oportunidad de crecimiento intelectual y profesional.

Al Dr. Kafarov y al CIDES, por el apoyo y su completa disposición para facilitar los medios necesarios en la realización de este proyecto.

A Iván Ordoñez, por su desinteresada colaboración e invaluable orientación que permitió encaminar el proyecto a un nivel de mayor exigencia.

A David Barajas por sus conocimientos, sugerencias y explicaciones proporcionadas para el cumplimiento de los objetivos trazados.

Al laboratorio de reología y a la Dra. Lilia Rodríguez por brindarnos el espacio y las herramientas necesarias para llevar a cabo este trabajo

A nuestros amigos Jaiver, Álvaro, Raquel, Dianita, Anita, Dahiyana, Diego, Nataly, Ericka, Gersón, Natalia, Viviana, Lina, Andrea, Alba, Bibian, Silvia, por todos los momentos compartidos, porque sin ustedes estos cinco años no hubiesen sido tan especiales. Nos sentimos honrados de pertenecer a la legión.

CONTENIDO

1. INTRODUCCION	1
2. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 CONDICION DE EQUILIBRIO.....	3
2.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO	4
2.3 UNQUAC	5
2.4 ESTIMACION DE PARÁMETROS	5
2.4.1 Estructura del modelo	5
2.4.2 Selección de la función objetivo	6
2.4.3 Técnicas de solución.....	6
2.4.4 Propiedades estadísticas de los parámetros estimados	7
2.4.5 Validación del modelo	7
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	7
3.3 METODOLOGÍA.....	8
3.4 PROCEDIMIENTO	9
3.4.1 Preparación de mezclas.....	9
3.4.2 Formación del equilibrio	10
3.4.3 Extracción de muestras	10
3.5 ANALISIS	10
3.6 PROCESO DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS	11
3.6.1 Estructura del modelo	11
3.6.2 Función Objetivo	12
3.6.3 Métodos de optimización.....	13

4. RESULTADOS Y ANALISIS	15
4.1 SISTEMA ACEITE-BIODIESEL-METANOL	15
4.2 SISTEMA BIODIESEL-METANOL-GLICERINA	18
4.3 COEFICIENTES DE DISTRIBUCION.....	20
4.4 MODELAMIENTO.	21
4.5 VALIDACIÓN DEL MODELO.	26
CONCLUSIONES	29
RECOMENDACIONES.....	31
BIBLIOGRAFÍA.....	32
ANEXOS.....	36

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 30°C.....	15
Tabla 2. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 40°C.....	16
Tabla 3. Líneas de reparto experimentales biodiesel-metanol-glicerina 30°C.....	18
Tabla 4. Líneas de reparto experimentales biodiesel-metanol-glicerina 40°C.....	19
Tabla 5. Parámetros de interacción aceite (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 30 °C.....	22
Tabla 6. Parámetros de interacción aceite (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 40 °C.....	22
Tabla 7. Parámetros de interacción biodiesel (1)-glicerina (2)-metanol (3) 30 °C..	23
Tabla 8. Parámetros de interacción biodiesel (1)-glicerina (2)-metanol (3) 40 °C..	24
Tabla 9. Desviaciones promedio de correlación.	26
Tabla 10. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 30 °C.....	27
Tabla 11. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 40 °C.....	27
Tabla 12. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema biodiesel-metanol-glicerina 30 °C.....	27
Tabla 13. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema biodiesel-metanol-glicerina 40 °C.....	28
Tabla 14. Desviaciones promedio de predicción.	28
Tabla B. 1 Reactivos.....	37
Tabla B. 2 Caracterización aceite de palma y biodiesel.	37
Tabla B. 3 Equipos usados en experimentos.....	39
Tabla C. 1 Tiempo de equilibrio sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 30 °C.....	40

Tabla C. 2 Tiempo de equilibrio sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 40 °C	40
Tabla C. 3 Tiempo de equilibrio sistema biodiesel-glicerina-metanol 30 °C	41
Tabla C. 4 Tiempo de equilibrio sistema biodiesel-glicerina-metanol 40 °C	41
Tabla I. 1 Líneas de predicción aceite-metanol-biodiesel 30 °C.	52
Tabla I. 2 Líneas de predicción aceite-metanol-biodiesel 40 °C.	52
Tabla I. 3 Líneas de predicción biodiesel-metanol-glicerina 30 °C.	52
Tabla I. 4 Líneas de predicción biodiesel-metanol-glicerina 40 °C.	52
Tabla I. 5 Composiciones estimadas aceite-metanol-biodiesel 30 °C.	53
Tabla I. 6 Composiciones estimadas aceite-metanol-biodiesel 40 °C	53
Tabla I. 7 Composiciones estimadas biodiesel -metanol- glicerina 30 °C.....	53
Tabla I. 8 Composiciones estimadas biodiesel -metanol- glicerina 40 °C.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Metodología	9
Figura 2. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 30 °C.....	16
Figura 3. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 40 °C.....	17
Figura 4. Líneas de reparto experimentales biodiesel -metanol-glicerina 30 °C	18
Figura 5. Líneas de reparto experimentales biodiesel -metanol-glicerina 40 °C	19
Figura 6. Coeficiente de distribución del biodiesel	20
Figura 7. Coeficiente de distribución del metanol	21
Figura 8. Grafica de ajuste del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 30°C	22
Figura 9. Grafica de ajuste del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 40°C	23
Figura 10. Grafica de ajuste del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) 30°C	24
Figura 11. Grafica de ajuste del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) 40°C	25
Figura B. 1 Celda de equilibrio Vista superior.....	38
Figura B. 2 Celda de equilibrio Vista frontal.....	38
Figura B. 3 Rotavapor Büchi R-215.....	39
Figura B. 4 Bureta Digital.....	39
Figura B. 5 Baño termostático y plancha de agitación.....	39
Figura B. 6 Controlador de Agitación.....	39
Figura D. 1 Experimentos de equilibrio.....	43
Figura F. 1 Interfaz grafica del algoritmo genético.....	47

Figura G. 1 Algoritmo del método de Newton.....	48
Figura G. 2 Algoritmo del método de máxima verosimilitud.....	49
Figura G. 3 Algoritmo del método de Nelder-Mead Simplex.....	50
Figura H. 1 Evaporador instantáneo.....	51
Figura H. 2 Algoritmo del cálculo flash.....	51
Figura I. 1 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) a 30°C.	54
Figura I. 2 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) a 40°C.	55
Figura I. 3 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) a 30°C.	55
Figura I. 4 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) a 40°C.	56

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. MODELO DE UNQUAC	36
ANEXO B. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS ..	37
B. 1 Reactivos.....	37
B. 2 Materiales	38
B.2. 1 Celdas de equilibrio	38
B.3.Equipos.....	39
ANEXO C. TIEMPO DE EQUILIBRIO.....	40
ANEXO D. EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO	42
ANEXO E. METODOS DE OPTIMIZACIÓN	44
E. 1 Métodos de Gradiente	44
E.1. 1 Método de Newton	44
E.1. 2 Método de Máxima Verosimilitud.....	44
E. 2 Métodos de búsqueda directa	45
E.2. 1 Algoritmo Genético	45
E.2. 2 Método de Nelder-Mead Simplex	46
ANEXO F. INTERFAZ GRAFICA DEL ALGORITMO GENETICO.....	47
ANEXO G. ALGORITMOS DE OPTIMIZACION	48
ANEXO H. CALCULO FLASH	51
ANEXO I. LINEAS DE REPARTO EXPERIMENTALES Y ESTIMADAS CON SUS RESPECTIVAS FIGURAS DE AJUSTE.	52

LISTA DE SIMBOLOS

F^I, F^{II}	Fracción de masa de la fase I y II
PL, PP	Fase liviana y Fase pesada
f_i^π	Fugacidad del compuesto i en las fase π
G	Energía total de Gibbs
k	Vector que contiene los parámetros de interacción
$k_{i,j}$	Parámetros de interacción binaria entre los componentes i y j
R	Constante de los gases ideales
S	Función objetivo
T	Temperatura [K]
μ_i^π	Potencial químico del compuesto i en las fase π
w	Matriz de pesos
y_i^{II}	Composición del compuesto i en la fase pesada
Y_i	Vector que contiene las composiciones en la fase liviana y pesada
y_i^I	Composición del compuesto i en la fase liviana
γ_i^π	Coefficiente de actividad del compuesto i en las fase π
Δw	Desviación media porcentual de las composiciones en cada fase
z_i	Composición global del compuesto i

RESUMEN

TÍTULO: EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE LOS SISTEMAS ACEITE DE PALMA-METANOL-BIODIESEL Y BIODIESEL-METANOL-GLICERINA^{*}.

Autores: ANDRÉS JOAQUÍN CALDERÓN Y SANDRA RODRÍGUEZ LEÓN[□].

Palabras claves: Metil ésteres de ácidos grasos, transesterificación, equilibrio liquido-liquido, modelo de UNIQUAC, algoritmo genético, Nelder Mead Simplex, predicción.

DESCRIPCIÓN

Debido al rápido decrecimiento de las reservas de combustibles fósiles, nuevas alternativas de combustible renovable son cada vez más atractivas. Los metil ésteres de ácidos grasos técnicamente conocidos como biodiesel, tienen una potencial aplicación como sustitutos del diesel. El uso del biodiesel está creciendo rápidamente debido a sus excelentes propiedades como combustible; es renovable, biodegradable, ambientalmente benigno y reduce la emisión de gases tóxicos. Este es producido a partir de la transesterificación de grasas animales y aceites vegetales. El aceite de palma, metanol, biodiesel y glicerina son parcialmente miscibles en el proceso de reacción. Los datos de mutua solubilidad de los componentes en reacción son esenciales para definir las condiciones de proceso adecuadas para la reacción y recuperación de productos.

En el presente trabajo, se estableció una metodología experimental para determinar datos de equilibrio liquido-liquido de los sistemas ternarios aceite de palma-metanol-biodiesel y biodiesel-metanol-glicerina. Los experimentos fueron realizados en celdas de equilibrio manteniendo la temperatura a 30 y 40 °C bajo una atmósfera de presión. Para el primero y segundo sistema, el biodiesel y la glicerina se cuantificaron por cromatografía de gases. El metanol por evaporación y el tercer componente de cada sistema por balances de masa.

El algoritmo genético y el método de Nelder Mead Simplex permitieron el ajuste de un grupo de parámetros de interacción del modelo de UNIQUAC a un conjunto de datos experimentales para predecir el equilibrio liquido-liquido de los dos sistemas ternarios. Los modelos matemáticos obtenidos para los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel y biodiesel-metanol-glicerina a 30 and 40 °C respectivamente, proveen una excelente representación del equilibrio de fases debido a que sus predicciones mostraron concordancia con los resultados experimentales.

* Trabajo de Grado

□ Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Ph.D Martha Josefina Parra, Codirector Ph.D Viatcheslav Kafarov

ABSTRACT

TITLE: LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM FOR SYSTEMS OF PALM OIL-METHANOL-BIODIESEL AND BIODIESEL -METHANOL-GLYCEROL*.

Author: ANDRÉS JOAQUÍN CALDERÓN AND SANDRA RODRÍGUEZ LEÓN[□].

Keywords: Fatty acid methyl esters, transesterification, liquid-liquid equilibrium, UNIQUAC model, prediction, genetic algorithm, Nelder Mead Simplex.

DESCRIPTION

As fossil fuel reserves rapidly decline, renewable alternative fuels are more and more attractive. Fatty acid methyl esters (FAME's), technically known as biodiesel, have great potential applications as diesel substitutes. Use of biodiesel is growing quickly because of its excellent fuel properties: It is renewable, biodegradable, environmentally benign, and it reduces the emission of toxic gases. It is manufactured by transesterification of animal fat or vegetable oil. Palm oil, methanol, biodiesel, and glycerol are partially miscible throughout the reaction process. The mutual solubility data of the reaction components are essential to define suitable process conditions for reaction and product recovery.

For the present work, an experimental methodology was established for determining the liquid-liquid phase equilibrium data for the palm oil-methanol-biodiesel and biodiesel- methanol-glycerol ternary systems. The experiments were performed in equilibrium cells, maintaining the systems at 30 and 40 °C under an atmosphere of pressure. For the first and second system, the biodiesel and glycerol were quantified by gas chromatography, the methanol by evaporation, and the third component of each system by the balance mass difference.

Genetic algorithm and Nelder Mead Simplex method allowed to fit the group interaction parameters for the UNIQUAC model to the experimental data set in order to predict liquid-liquid equilibrium (LLE) of both ternary systems. The mathematic models obtained for the systems palm oil-methanol-biodiesel and biodiesel-methanol-glycerol at 30 and 40 °C respectively, provide an excellent representation of the phase equilibrium, because of their predictions were in good agreement with the experimental results.

* Final year work.

[□] Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering. Director Ph.D Martha Josefina Parra, Co-director Ph.D Viatcheslav Kafar

1. INTRODUCCION

Debido a la creciente preocupación por el cuidado del medio ambiente y conservación de los recursos naturales no renovables, la producción de metil y etil esterres de aceites vegetales ofrece una excelente alternativa en el campo de los combustibles automotrices, generando un interés comercial cada vez más importante por sus métodos de producción.

En la obtención de biodiesel, el estudio del equilibrio entre fases suministra información esencial para diseñar y optimizar los procesos de separación. Desafortunadamente esta información es relativamente escasa en la literatura. Por lo tanto, en el presente trabajo de grado se obtuvieron experimentalmente datos de equilibrio líquido-líquido de los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C a presión atmosférica. Estos resultados fueron correlacionados a un modelo matemático compuesto por ecuaciones de equilibrio y de balance de masa. Los coeficientes de actividad se relacionaron con la temperatura y composición por medio de la ecuación de UNIQUAC [21, 23, 24]. Este modelo introduce 6 parámetros desconocidos, los cuales fueron determinados a partir de un proceso de ajuste de parámetros [39]. Para tal propósito, se implementaron cuatro métodos de optimización: Newton [34, 36, 38], máxima verosimilitud [7, 16, 30, 44], genético [8, 32] y Nelder-Mead Simplex [34-36, 38]. Solo los métodos de búsqueda directa demostraron ser los más adecuados para este tipo de problema.

Las ecuaciones de correlación mostraron su correcta validez, ya que permitieron ajustar los datos de equilibrio líquido- líquido de los sistemas aceite-metanol-biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C con valores de desviación por debajo de 0.48%.

A partir de un conjunto de líneas de reparto que no fueron incluidas en el ajuste, se evaluó la capacidad predictiva de los modelos correspondientes a cada

sistema. La desviación promedio entre las composiciones estimadas y experimentales no superaron el 1.31%. Esto indica que los parámetros obtenidos junto con las ecuaciones modelo, permiten una correcta predicción de las composiciones de fase que se encuentran en el rango de inmiscibilidad estudiado.

En general, este proyecto de grado no solo logró obtener un adecuado modelo para describir el comportamiento termodinámico de los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina, también demostró la confiabilidad de los parámetros ajustados, lo cual convierte esta investigación en una aplicación potencial para explorar nuevas condiciones de operación en procesos de reacción y purificación de biodiesel.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1 CONDICION DE EQUILIBRIO

Uno de los objetivos de la termodinámica es desarrollar expresiones que permitan determinar las condiciones de equilibrio de un sistema [19, 25]. De manera rigurosa, el equilibrio se puede establecer en función de propiedades termodinámicas extensivas como la energía interna, la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs [21, 24, 26]. La condición necesaria y suficiente para que un sistema cerrado, multicomponente y heterogéneo se encuentre en equilibrio es que, a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs total sea mínima [21, 23, 24]. Según esto, cualquier variación infinitesimal de la composición, que tenga lugar en el equilibrio a presión y temperatura constantes, no origina cambios estables en la energía de Gibbs total del sistema [21, 23, 24]:

$$d(nG) = \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i = 0 \quad (1)$$

El término de la derivada en la ecuación (1) se conoce como potencial químico $[\mu]$. A partir de esta propiedad intensiva se obtiene un criterio más general para el equilibrio entre fases, a presión y temperatura constantes como se muestra a continuación:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

Donde $\mu_i^1, \mu_i^2, \mu_i^\pi$ son los potenciales químicos del componente i en las fases 1, 2, ... π y n el número de componentes de la mezcla. De la ecuación (2) se deduce que la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases [21, 26, 39]. La ecuación anterior no suele aplicarse de forma directa, por lo tanto, es conveniente expresar el potencial químico en términos de alguna función termodinámica relacionada con magnitudes medibles experimentalmente, como puede ser la fugacidad [24, 26].

La fugacidad del componente i en una fase α , f_i^α , está directamente relacionada con su potencial químico mediante de la ecuación:

$$\mu_i^\alpha = RT \ln f_i^\alpha + C \quad (3)$$

Siendo R , la constante universal de los gases; T , la temperatura absoluta y C , el parámetro dependiente de la temperatura y de la naturaleza del componente. A partir de las ecuaciones (2) y (3) se obtiene una nueva formulación del criterio de equilibrio en función de las fugacidades.

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad (4)$$

Este último criterio para el equilibrio de fases requiere que, para que un sistema de π fases a la misma T y P se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases [21].

2.2 EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO

Para un sistema formado por dos fases líquidas no ideales, la igualdad de las fugacidades puede escribirse bajo la forma:

$$\gamma_i^1 y_i^1 f_i^\circ = \gamma_i^2 y_i^2 f_i^\circ \quad (5)$$

Siendo f_i° la fugacidad del componente i en el estado de referencia y γ_i el respectivo coeficiente de actividad en la fase 1 y 2. La desviación de la idealidad de las fases líquidas se caracteriza por estos coeficientes.

Debido a que el estado de referencia para el compuesto i es el mismo en ambas fases, la ecuación 5 se simplifica y se obtiene la siguiente expresión:

$$\gamma_i^1 y_i^1 = \gamma_i^2 y_i^2 \quad (6)$$

En una mezcla, el coeficiente de actividad está relacionado con la energía de exceso de Gibbs por:

$$RTL \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial y_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

Por lo tanto, para calcular los coeficientes de actividad en mezclas líquidas, se necesita de modelos termodinámicos que permitan expresar la energía de exceso de Gibbs como una función de la composición y la temperatura [24, 26].

2.3 UNIQUAC

El modelo UNIQUAC (Ver Anexo A) permite obtener una ecuación semiteórica para la energía de Gibbs molar de exceso mediante una generalización de la teoría de Guggenheim (1952) a mezclas que contienen moléculas de diferente tamaño y forma, en la que consideró que un líquido puede ser representado mediante una red de índice de coordinación z y con nudos equidistantes [11]. La ecuación de UNIQUAC [21, 22, 24] introduce dos parámetros de interacción por cada una de las posibles combinaciones binarias de los compuestos de una mezcla líquida. Estos parámetros son necesarios para determinar el estado de equilibrio de un sistema multifásico a presión y temperatura constantes. Para ello deben obtenerse datos experimentales de equilibrio líquido-líquido y correlacionarlos al modelo de UNIQUAC mediante un método de optimización basado en la minimización de una función objetivo [21, 23, 34].

2.4 ESTIMACION DE PARÁMETROS

La estimación de parámetros es un paso esencial en el desarrollo de modelos matemáticos que describen el comportamiento de procesos físicos y químicos.

Teniendo la estructura del modelo y el conjunto de datos medidos \hat{Y} , se requiere encontrar los parámetros desconocidos del modelo, tal que los valores calculados por el modelo se ajusten a los datos experimentales. El proceso de obtención de parámetros se basa en el siguiente esquema de optimización.

2.4.1 Estructura del modelo

En general, el modelo consiste en un conjunto de ecuaciones basadas en principios termodinámicos, cinéticos y de fenómenos de transporte. Dicho sistema intenta predecir las variables dependientes (Y_i), que han sido medidas durante un experimento y las cuales están en función de unas variables independientes (z_i) y de un número de parámetros ajustables (k).

2.4.2 Selección de la función objetivo

La función objetivo es una medida de la discrepancia entre los valores calculados por el modelo y el conjunto de datos experimentales. Los parámetros pueden ser obtenidos por minimización de dos tipos de funciones objetivo:

- Mínimos Cuadrados
- Máxima Probabilidad

La escogencia de la función objetivo es muy importante ya que ésta no solo determina los valores de los parámetros, sino también sus propiedades estadísticas [34].

2.4.3 Técnicas de solución

El sistema formado por el modelo matemático, datos experimentales, parámetros iniciales y función objetivo debe ser resuelto por métodos matemáticos de optimización para obtener los parámetros estimados. En general, estas técnicas se clasifican en dos grupos bien diferenciados: Determinísticas y Estocásticas [34, 36, 38].

En los métodos determinísticos, el proceso de búsqueda del óptimo global, involucra de forma directa el comportamiento de la función objetivo. Por otro lado, la generación de nuevos puntos de evaluación se basa específicamente en ecuaciones matemáticas, definidas por la naturaleza del algoritmo. Estas características pueden generar complicaciones cuando la dimensión del espacio en estudio es alta ó la función objetivo es muy complicada. En contraste, una buena alternativa a estas técnicas, que elimina las dificultades del manejo de funciones discontinuas o de gran complejidad, son los algoritmos basados en distribuciones de probabilidad conocidos como métodos estocásticos. Estas técnicas tienen la capacidad de avanzar hacia el óptimo, sin depender de la forma de la función, usándola sólo en la evaluación de los puntos actuales que corresponden a los parámetros que se desean ajustar.

2.4.4 Propiedades estadísticas de los parámetros estimados

La estadística permite medir la confiabilidad y precisión de los parámetros estimados [7, 44]. Para ello se desarrolla un procedimiento cuyo objetivo es obtener los intervalos de confianza de cada parámetro bajo la suposición de que los errores están distribuidos de manera normal e independiente, con media cero y varianza σ^2 [7, 35, 44]. Un parámetro está mal determinado si al variar significativamente su valor, las variables de interés calculadas a partir del modelo no se afectan de manera considerable. Este análisis se basa principalmente en el cálculo de la matriz varianza y covarianza [7, 15, 35, 44].

2.4.5 Validación del modelo

El propósito primordial de expresar los datos experimentales a través de ecuaciones modelo, es obtener una representación que pueda ser usada confiablemente en interpolaciones sistemáticas, especialmente para sistemas multicomponentes. En el caso del equilibrio líquido-líquido el modelo debe predecir las composiciones de las fases existentes de un sistema a una temperatura y composición global conocida. La desviación entre las variables estimadas y experimentales, las cuales han sido medidas a las mismas condiciones, evalúa la capacidad predictiva del modelo [3, 4].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La reacción de transesterificación involucra una fase alcohol (principalmente glicerol y/o metanol) y una fase grasa (grasas, ácidos grasos o metil esterres de ácidos grasos) [37]. El conocimiento acerca del equilibrio de fases en estos sistemas es esencial para explorar posibles condiciones de operación en el reactor y en unidades de separación. Simulaciones para el desarrollo de nuevos procesos requieren modelos de coeficientes de actividad que describan adecuadamente mezclas de sistemas multifásicos, para tal propósito, algunos autores han usado UNIFAC para estimar los parámetros de interacción de los diferentes modelos termodinámicos [40]. Sin embargo, estas predicciones

presentan desviaciones significativas de los datos experimentales y son solo cualitativamente correctas [1]. De ahí, la importancia de obtener experimentalmente datos de equilibrio liquido-liquido del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol-glicerina y correlacionarlos al modelo UNIQUAC.

3.3 METODOLOGÍA

La metanolisis clásica inicia con un sistema de dos fases. La fase pesada es rica en triglicéridos, mientras que la fase liviana contiene principalmente metanol y catalizador disuelto. Durante la reacción, la fase inicial de triglicéridos desaparece y el biodiesel con buena solubilidad en la fase metanol es formado. Paralelamente se obtienen tres moles de biodiesel y un mol de glicerina, el cual es casi insoluble en el biodiesel, formando una nueva y pequeña fase pesada. Para entender el diseño y optimización de la reacción y recuperación de productos, el conocimiento del comportamiento termodinámico es esencial. Por lo tanto se determinaron experimentalmente datos de equilibrio liquido-liquido del sistema ternario aceite de palma-metanol-biodiesel. El biodiesel y glicerina son los productos finales obtenidos de la reacción de transesterificación, la cual se lleva a cabo en exceso de metanol, por lo tanto este compuesto se distribuye en las dos fases formadas. Para investigar los límites de la termodinámica en la separación de fases después de conversión completa, se midieron experimentalmente datos de equilibrio liquido-liquido del sistema biodiesel-metanol-glicerina.

En el presente trabajo, el equilibrio de fases de los sistemas Aceite-Biodiesel-Metanol y Biodiesel-Glicerina-Metanol a 30 y 40 °C fueron determinados experimentalmente empleando la siguiente metodología

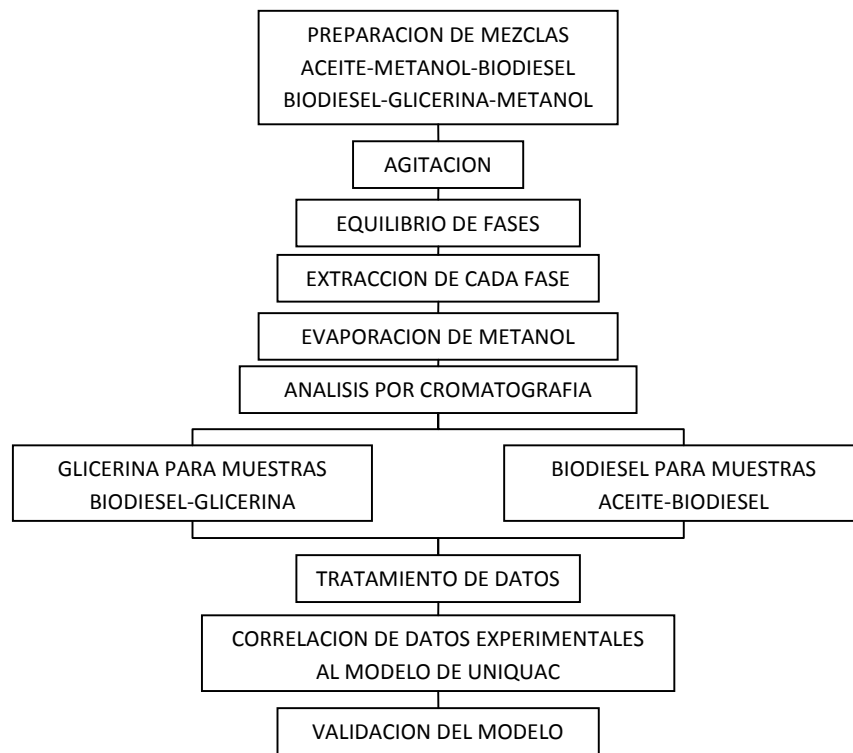


Figura 1. Metodología

En el *Anexo B* se hace una descripción detallada de cada uno de los materiales, equipos y reactivos utilizados para desarrollar la metodología experimental.

3.4 PROCEDIMIENTO

3.4.1 Preparación de mezclas

Las muestras necesarias para el estudio del equilibrio líquido-líquido se prepararon en peso, cubriendo el rango de composiciones, en las regiones inmiscibles de los dos sistemas estudiados. Para ello se utiliza una balanza Mettler con una precisión de $\pm 0.0001\text{g}$. Los pares parcialmente solubles Biodiesel-Glicerina y Aceite-Metanol, fueron adicionados a las celdas a una relación másica constante de 7:3 y 4:6 respectivamente. Los compuestos se pesaron en orden creciente de volatilidad para disminuir los errores por volatilización del metanol. Para adicionar este compuesto se utiliza una cámara extractora.

3.4.2 Formación del equilibrio

Las celdas se sumergen en un baño de agua termostatado (Haake), que mantuvo la temperatura constante en un rango de ± 0.1 °C. La mezcla dentro de los recipientes fue homogenizada con un agitador magnético a 640 rpm bajo buenas condiciones de dispersión por tres horas. El tiempo mínimo necesario para garantizar que se ha alcanzado el equilibrio de ambos sistemas (Ver *Anexo C*) se determinó preparando muestras de la misma composición, de las cuales se tomaron alícuotas de cada fase transcurridos diferentes tiempos. Se cuantificó el metanol de ambas fases por evaporación y se observó que a tiempos superiores de cuatro horas la composición de ambas fases no variaba. Este tiempo de equilibrio permite la formación de dos fases transparentes y claras, con una interfase bien definida.

3.4.3 Extracción de muestras

Para cada sistema se toman muestras de 10 ml utilizando jeringas de 20 ml adaptadas a agujas de 9 cm. Para facilitar el proceso de extracción de las muestras, se despresurizan las celdas por medio de una aguja, la cual funciona como un dispositivo de alivio de presión. Antes de extraer la fase liviana, se hace una purga introduciendo una aguja y succionando pequeñas cantidades de muestra. Se toman 10ml del seno de la fase y se inyectan a un vial. Antes de extraer muestras de la fase pesada se retira la interfase para evitar contaminarlas. Se debe tener precaución de no perturbar las fases durante el proceso de muestreo.

En el *Anexo D* se muestran algunas fotos del procedimiento experimental.

3.5 ANALISIS

El metanol de cada muestra fue removido por evaporación a 337mbar y 57 °C usando un rotaevaporador Büchi. La fracción másica de metanol se obtuvo de la relación entre el peso del metanol evaporado y el peso inicial de la muestra.

La composición de glicerina en muestras glicerina-biodiesel se determina por cromatografía de gases siguiendo la norma ICP 117087 [33]. La muestras se disuelven en una solución agua-etanol, seguidamente se adiciona el 1,4-butanodiol como estándar interno. Estas mezclas fueron inyectadas a una columna polar de 30 m x 0.52 mm con una fase estacionaria de 1µ de espesor. El análisis va desde 80 °C hasta 210 °C.

La composición de biodiesel en muestras biodiesel-aceite se determina por cromatografía de gases siguiendo la norma europea UNE-EN14103 [14]. Se adiciona a las muestras metil-heptadecanoato como estándar interno. Estas mezclas se inyectan a una columna polar de 30 m; proceso que permite cuantificar los metil ésteres individuales. Este análisis va desde 110 a 210 °C.

A partir de las composiciones obtenidas por cromatografía y conociendo las respectivas fracciones de metanol, se recalculan las fracciones másicas de la fase liviana y pesada correspondientes a cada sistema. Con los pesos moleculares del biodiesel, glicerina, aceite de palma y metanol se obtienen las respectivas fracciones molares.

3.6 PROCESO DE ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

3.6.1 Estructura del modelo

El modelo matemático que describe el comportamiento del equilibrio liquido-liquido de un sistema ternario está compuesto por:

- Un balance de masa global:

Tomando como base de cálculo 1 mol de mezcla inicial:

$$1 - F^I - F^{II} = 0 \quad (1)$$

- Dos balances de masa por componente:

$$z_1^{GLOBAL} - y_1^I * F^I + y_1^{II} * F^{II} = 0 \quad (2)$$

$$z_2^{GLOBAL} - y_2^I * F^I + y_2^{II} * F^{II} = 0 \quad (3)$$

El flujo de la fase I se despeja de la ecuación (1) para reemplazarlo en las ecuaciones (2) y (3).

- Sumatorias de composiciones en cada fase:

$$1 - y_1^I - y_2^I - y_3^I = 0 \quad (4)$$

$$1 - y_1^{II} - y_2^{II} - y_3^{II} = 0 \quad (5)$$

- Dos ecuaciones de equilibrio:

$$y_1^I * \gamma_1^I - y_1^{II} * \gamma_1^{II} = 0 \quad (6)$$

$$y_2^I * \gamma_2^I - y_2^{II} * \gamma_2^{II} = 0 \quad (7)$$

Las cuales introducen 4 coeficientes de actividad desconocidos. La ecuación de UNIQUAC se utilizó para relacionar dicha variable con la temperatura y la composición.

De este modo, el modelo matemático que representa el equilibrio de fases de los sistemas biodiesel-glicerina-metanol y aceite-biodiesel-metanol, está compuesto por las expresiones (2), (3), (4), (5), (6) y (7).

3.6.2 Función Objetivo

Para solucionar este sistema de ecuaciones se requiere en primera instancia, determinar los parámetros de interacción contenidos en el modelo UNIQUAC. Para tal propósito, es necesario implementar métodos de optimización basados en la minimización de la siguiente función objetivo:

$$S = \sum_n^N \sum_i^{k-1} \left[\left(\frac{y_{in}^{I,exp} - y_{in}^{I,calc}}{w_{in}^I} \right)^2 + \left(\frac{y_{in}^{II,exp} - y_{in}^{II,calc}}{w_{in}^{II}} \right)^2 \right]$$

Donde:

N = Número de líneas de reparto, i = Número de componentes, w = Matriz de pesos

En el *Anexo E* se da una breve explicación de los distintos métodos de optimización usados en el desarrollo de este trabajo.

3.6.3 Métodos de optimización

Para estimar los 6 parámetros del modelo de UNIQUAC se utilizaron los métodos de gradiente y de búsqueda directa como dos alternativas distintas de optimización. Los algoritmos de cada método fueron programados en MATLAB (R2007b) y cuyo funcionamiento se describe a continuación.

3.6.3.1 Métodos de gradiente.

En esta categoría se utilizaron los métodos de Newton y Máxima verosimilitud. Sus respectivos algoritmos se basan en rutinas de cálculos del gradiente de la función objetivo, matriz Hessiana, jacobianos e inversas del hessiano. Para dar inicio a cada programa se requieren los siguientes argumentos de entrada:

- Una matriz de $n \times m$ que contiene las m variables independientes del modelo evaluadas en n experimentos.
- Una matriz de $n \times p$ que contiene las p variables dependientes del modelo medidas en n experimentos.
- Una matriz de pesos
- Un vector donde se consigna los valores supuestos de los parámetros del modelo que se desean ajustar.

3.6.3.2 Métodos de búsqueda directa.

En esta clasificación se utilizó un algoritmo genético y el método de Nelder-Mead Simplex. Debido a la poca información que se tenía acerca de los parámetros, el algoritmo genético fue una excelente opción para generar buenas estimaciones iniciales y usarlas en el método de Nelder-Mead Simplex; razón por la cual se corrieron en secuencia los algoritmos de cada método como se muestra a continuación.

Algoritmo genético.

Para abrir esta herramienta se debe ejecutar en la ventana principal de MATLAB la línea de comando **gatoool**. Se despliega una interfaz gráfica como se muestra en el *Anexo F*, la cual proporciona las siguientes opciones de entrada:

- Archivo de la función objetivo, cuya estructura fue modificada de acuerdo al orden de magnitud de las fracciones molares a ajustar. Para el sistema aceite-metanol-biodiesel, la matriz de pesos w de la función objetivo se igualó a las composiciones experimentales en cada fase, en el caso del sistema biodiesel-glicerina-metanol, se reemplazaron por la unidad.
- Número de parámetros a optimizar
- Restricciones (si son necesarias)
- Valores iniciales (opcional), tolerancia y tamaño de población.

Los resultados de la optimización se muestran en el panel ***status and results***.

Nelder- Mead Simplex.

Se utilizó un programa desarrollado en MATLAB (R2007b) [20], al cual se le modificó la rutina de lectura de datos, modelo matemático a ajustar y opciones del optimizador. El algoritmo requiere los siguientes argumentos de entrada:

- Un archivo .M cuyo objetivo es solucionar el conjunto de ecuaciones de equilibrio y balance de masa para devolver como variables de salida las composiciones en cada fase Y_i . La función *fsolve* de MATLAB fue adecuada para resolver este sistema de ecuaciones de tipo no lineal e implícito.
- Una matriz de $n \times m$ que contiene las m variables independientes del modelo evaluadas en n experimentos.
- Una matriz de $n \times p$ que contiene las p variables dependientes del modelo medidas en n experimentos.
- Un vector columna de parámetros iniciales obtenidos del algoritmo genético.

El Anexo G muestra los algoritmos correspondientes a los métodos de Newton, Máxima Verosimilitud y Nelder-Mead Simplex.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

Las composiciones globales de las mezclas y sus correspondientes líneas de reparto para los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel y biodiesel-metanol-glicerina, se presentan en las tablas 1, 2, 3 y 4 junto con sus respectivos diagramas de equilibrio. Todas las composiciones son expresadas en fracciones másicas.

4.1 SISTEMA ACEITE-BIODIESEL-METANOL

Tabla 1. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 30°C

Composiciones FP			Composiciones globales			Composiciones FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.9372	0	0.0628	0.3809	0	0.6191	0.0096	0	0.9904
0.7826	0.1440	0.0734	0.3674	0.0818	0.5508	0.0105	0.0283	0.9612
0.7032	0.2174	0.0794	0.3482	0.1298	0.5220	0.0110	0.0467	0.9423
0.6113	0.3003	0.0884	0.3281	0.1877	0.4843	0.0117	0.0618	0.9265
0.5413	0.3549	0.1039	0.3036	0.2346	0.4618	0.0153	0.0887	0.8960
0.4660	0.4203	0.1138	0.2574	0.2759	0.4667	0.0158	0.1086	0.8756
0.4101	0.4608	0.1292	0.2559	0.3334	0.4107	0.0165	0.1355	0.8480
0.3245	0.5226	0.1529	0.2240	0.4046	0.3714	0.0181	0.1628	0.8191
0.2329	0.5840	0.1831	0.1919	0.5086	0.2995	0.0198	0.1927	0.7875
0.1889	0.6042	0.2069	0.1681	0.5555	0.2764	0.0221	0.2146	0.7633

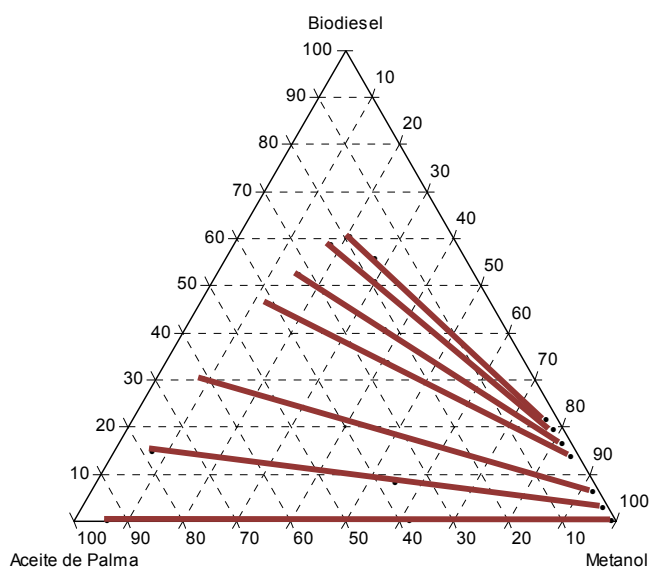


Figura 2. Líneas de reparto experimentales aceite de palma-metanol-biodiesel 30 °C

Tabla 2. Líneas de reparto experimentales aceite-metanol-biodiesel 40°C

Composiciones FP			Composiciones globales			Composiciones FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.9498	0	0.0502	0.4000	0	0.6000	0.0114	0	0.9886
0.8416	0.0899	0.0685	0.3795	0.0510	0.5696	0.0121	0.0200	0.9680
0.7804	0.1364	0.0832	0.3679	0.0801	0.5520	0.0124	0.0316	0.9559
0.6978	0.2094	0.0928	0.3482	0.1298	0.5220	0.0128	0.0534	0.9338
0.6269	0.2775	0.0956	0.3278	0.1805	0.4917	0.0130	0.0783	0.9087
0.5103	0.3670	0.1227	0.2961	0.2596	0.4443	0.0133	0.1180	0.8688
0.4559	0.4121	0.1319	0.2802	0.3000	0.4198	0.0136	0.1300	0.8564
0.4049	0.4495	0.1456	0.2635	0.3413	0.3952	0.0145	0.1509	0.8346
0.3167	0.5090	0.1743	0.2327	0.4212	0.3461	0.0148	0.1932	0.7921
0.2461	0.5654	0.1885	0.2000	0.5004	0.2996	0.0152	0.2395	0.7452
0.2175	0.5820	0.2006	0.1859	0.5348	0.2792	0.0161	0.2812	0.7027

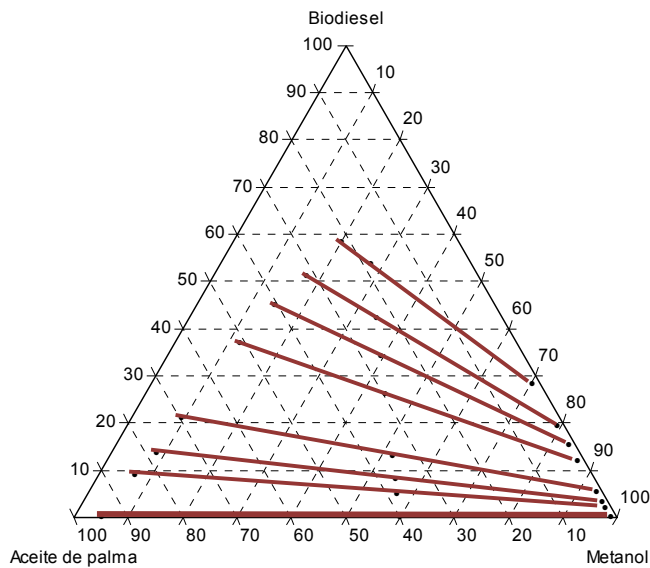


Figura 3. Líneas de reparto experimentales aceite de palma-metanol-biodiesel 40 °C

Los datos de las tablas 1 y 2 muestran que la fase liviana se compone principalmente de metanol y la fase pesada de aceite de palma, cuya composición disminuye a medida que aumenta la composición global del biodiesel; que a su vez, permite una mayor solubilización del metanol en esta fase. Las líneas de reparto de los dos diagramas de fase muestran que el biodiesel se distribuye preferentemente en la fase rica en aceite. Esto se debe a que las cadenas de ácidos grasos presentes en el biodiesel predominan sobre el grupo metil del alcohol, lo cual le da una mayor afinidad por el aceite.

De las figuras 2 y 3 se deduce que la solubilidad del metanol en el aceite es mayor que la del aceite en el metanol. Por otro lado, la adición de distintas cantidades de biodiesel a mezclas aceite-metanol incrementa gradualmente la solubilidad del metanol en la fase pesada lo cual no sucede con el aceite de palma en la fase liviana. La región de dos fases del sistema aceite-metanol-biodiesel cambia insignificativamente con la temperatura en el rango de 30 a 40 °C.

4.2 SISTEMA BIODIESEL-METANOL-GLICERINA

Tabla 3. Líneas de reparto experimentales biodiesel-metanol-glicerina 30°C

Composiciones FP			Composiciones globales			Composiciones FL		
Biodiesel	Metanol	Glicerina	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Metanol	Glicerina
0.0272	0	0.9728	0.6997	0.3002	0	0.9721	0	0.0279
0.0286	0.2695	0.7019	0.625	0.268	0.107	0.9546	0.0172	0.0282
0.0291	0.4229	0.5481	0.5653	0.2423	0.1924	0.9398	0.0315	0.0288
0.042	0.4941	0.4639	0.5267	0.2255	0.2478	0.9242	0.0458	0.03
0.0381	0.5552	0.4067	0.4939	0.2115	0.2945	0.9204	0.0507	0.0289
0.04	0.6149	0.3451	0.4558	0.1956	0.3485	0.9019	0.0628	0.0353
0.0339	0.6529	0.3132	0.4305	0.1844	0.3851	0.8879	0.0763	0.0358
0.0389	0.7185	0.2426	0.3721	0.1595	0.4684	0.8623	0.1005	0.0372
0.0398	0.7737	0.1865	0.3171	0.1359	0.547	0.8532	0.1087	0.0381
0.0463	0.7914	0.1624	0.2874	0.1231	0.5894	0.7915	0.1673	0.0412

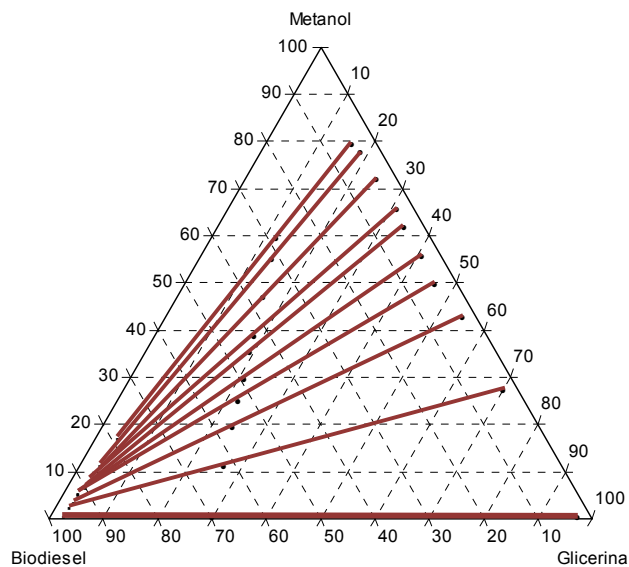


Figura 4. Líneas de reparto experimentales biodiesel -metanol-glicerina 30 °C

Tabla 4. Líneas de reparto experimentales biodiesel-metanol-glicerina 40°C

Composiciones FP			Composiciones globales			Composiciones FL		
Biodiesel	Metanol	Glicerina	Biodiesel	Metanol	Glicerina	Biodiesel	Metanol	Glicerina
0.0394	0	0.9606	0.6272	0	0.3728	0.9705	0	0.0295
0.0463	0.3083	0.6454	0.6090	0.1302	0.2607	0.9462	0.0235	0.0303
0.0451	0.3610	0.5939	0.5955	0.1569	0.2476	0.9371	0.0302	0.0327
0.0473	0.4735	0.4792	0.5371	0.2330	0.2300	0.9235	0.0432	0.0333
0.0470	0.5459	0.4071	0.4945	0.2936	0.2119	0.8978	0.0662	0.0360
0.0474	0.6035	0.3491	0.4552	0.3497	0.1951	0.8742	0.0889	0.0369
0.0484	0.6587	0.2929	0.4136	0.4090	0.1774	0.8547	0.1074	0.0379
0.0473	0.6973	0.2554	0.3804	0.4566	0.1630	0.8284	0.1329	0.0388
0.0473	0.7286	0.2241	0.3492	0.5011	0.1498	0.7979	0.1628	0.0393
0.0544	0.7568	0.1889	0.3131	0.5528	0.1341	0.7538	0.2054	0.0408

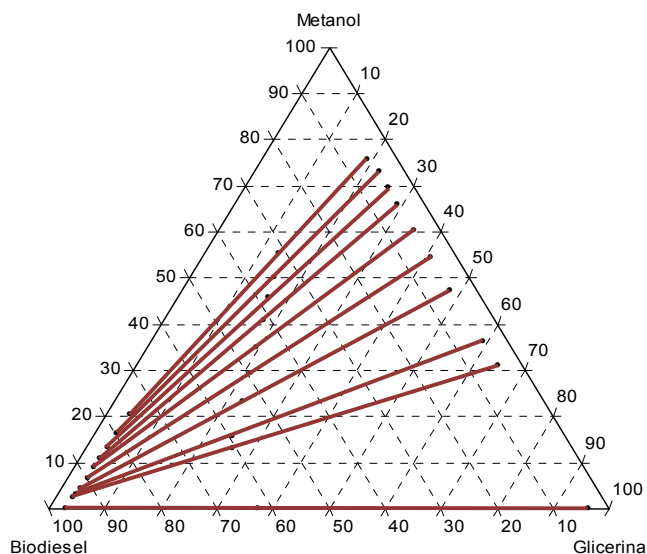


Figura 5. Líneas de reparto experimentales biodiesel -metanol-glicerina 40 °C

Los datos de las tablas 3 y 4 muestran que la fase liviana se compone principalmente de biodiesel y la fase pesada de glicerina, cuya composición disminuye a medida que aumenta la composición global del metanol. Esto se evidencia por las pendientes de las líneas de reparto de los diagramas de

equilibrio las cuales muestran que el metanol se distribuye preferiblemente en la fase rica en glicerina, debido a que estos dos compuestos tienen la misma relación carbono-álcohol (1:1), además de un alto grado de asociación causado por la presencia de puentes de hidrógeno [5].

A partir de las figuras 4 y 5, se puede inferir que la región de dos fases del sistema biodiesel-glicerina-metanol cambia insignificativamente en el rango de 30 a 40 °C. A estas dos temperaturas la solubilidad del biodiesel en la fase pesada y de la glicerina en la fase liviana no se afecta apreciablemente con la adición de distintas cantidades de metanol.

4.3 COEFICIENTES DE DISTRIBUCION.

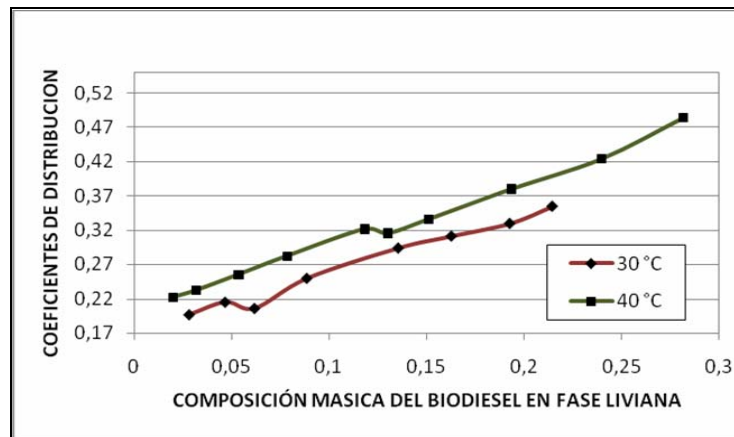


Figura 6. Coeficiente de distribución del biodiesel

Para el sistema aceite de palma-biodiesel-metanol, el coeficiente de distribución del biodiesel se define como la relación entre las fracciones másicas del biodiesel en las fases liviana y pesada [1].

De la figura 6 se deduce que aumentar la temperatura de equilibrio de 30 a 40 °C genera un aumento en los coeficientes de distribución del biodiesel. Este resultado está de acuerdo con la información reportada por Liu et al.

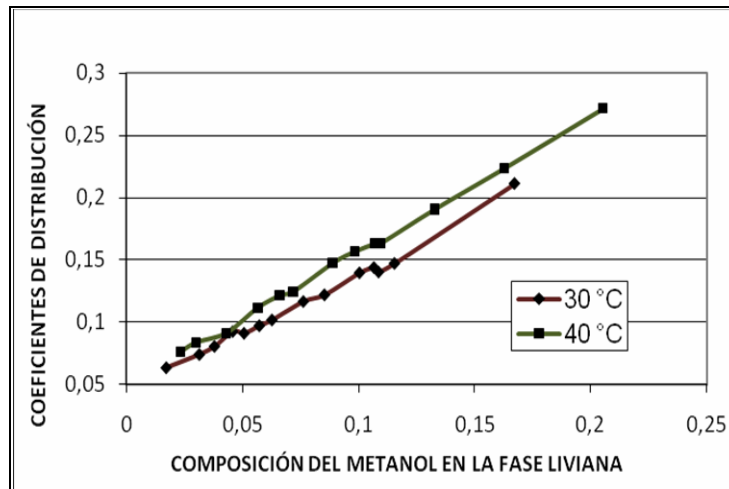


Figura 7. Coeficiente de distribución del metanol

Para el sistema biodiesel-metanol-glicerina, el coeficiente de distribución del metanol se define como la relación entre las fracciones másicas del metanol en las fases liviana y pesada. La figura 7 muestra que un aumento en la temperatura de equilibrio produce un incremento en los coeficientes de distribución del metanol, pues a mayor temperatura la energía translacional de las moléculas glicerina-metanol disminuye el efecto de los puentes de hidrógeno. Este comportamiento está de acuerdo a la información reportada por Chiu et al [5], Andreatta et al [1] y Zhou et al [18].

4.4 MODELAMIENTO.

Los algoritmos de optimización implementados con base en los métodos de Newton y Máxima Verosimilitud presentaron complicaciones en el cálculo de la inversa de matrices jacobianas y heissianas debido a su mal condicionamiento [34, 38]. Este problema es causado por la presencia de múltiples mínimos y máximos, además de puntos de discontinuidad, los cuales se generan por la no linealidad de la función objetivo que se quiere minimizar. Por tal razón, el algoritmo genético y el de Nelder Mead Simplex fueron los métodos de optimización capaces de lograr en conjunto la convergencia deseada debido a que son técnicas libres de derivadas. Para determinar los 6 parámetros de interacción del modelo

de UNIQUAC se utilizaron los datos experimentales de equilibrio de los sistemas biodiesel-metanol-glicerina y aceite-metanol-biodiesel obtenidos a 30 y 40 °C. Para el proceso de ajuste, el aceite de palma fue tratado como un solo compuesto [4]. Esta suposición fue aplicada de igual manera para el biodiesel. A continuación se reportan los parámetros estimados con sus respectivas figuras de ajuste:

Tabla 5. Parámetros de interacción aceite (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 30 °C

Par ij	Modelo Termodinámico UNIQUAC			
	Aij [K]	+/-	Aji [K]	+/-
12	448.008	0.001838	-226.277	0.000891
13	-1981.21	0.008468	-118.448	0.000633
23	-884.041	0.002214	3361.874	0.005837

Tabla 6. Parámetros de interacción aceite (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 40 °C

Par ij	Modelo Termodinámico UNIQUAC			
	Aij [K]	+/-	Aji [K]	+/-
12	433.896	0.3133	-231.197	0.3097
13	-2010.55	1.329	-117.752	0.3347
23	-951.792	1.301	3276.559	5.349

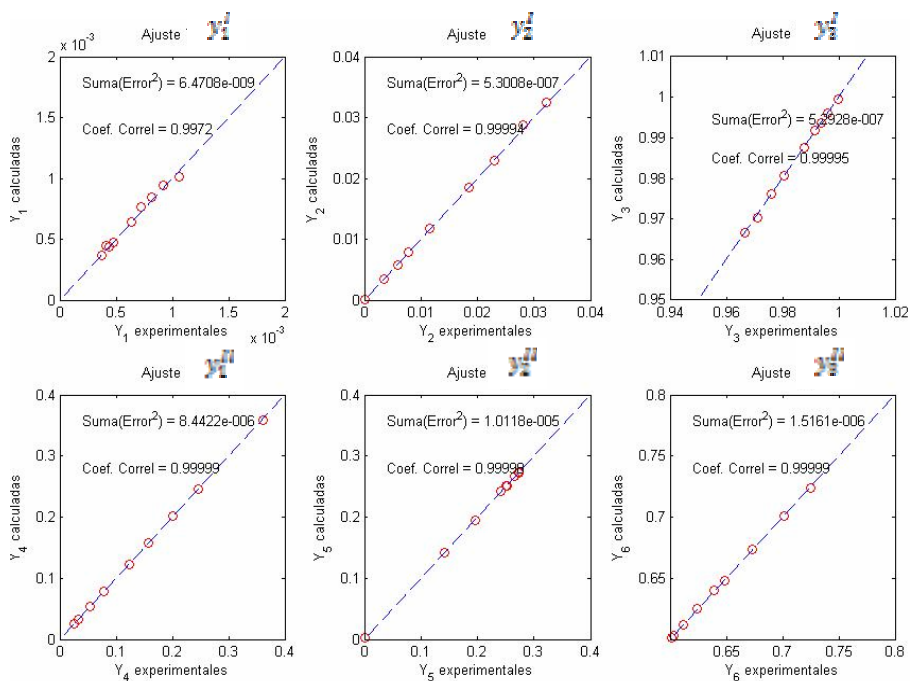


Figura 8. Grafica de ajuste del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 30°C

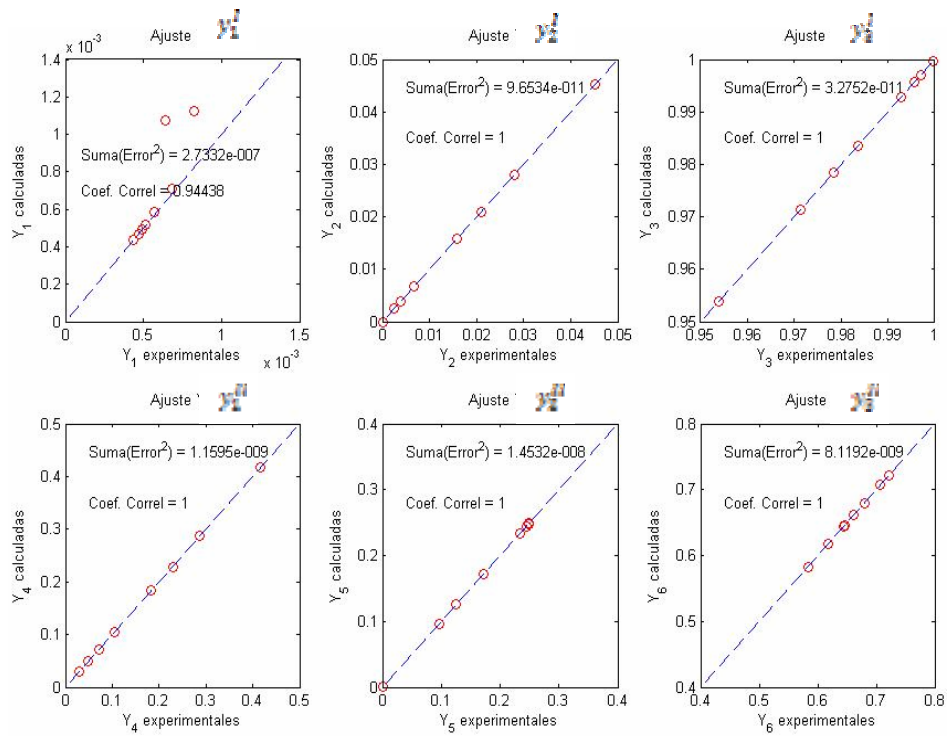


Figura 9. Grafica de ajuste del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) 40°C

Tabla 7. Parámetros de interacción biodiesel (1)-glicerina (2)-metanol (3) 30 °C

Par ij	Modelo Termodinámico UNIQUAC			
	Aij [K]	+/-	Aji [K]	+/-
12	-4.162	0.09114	14.215	1.202
13	-6.665	0.004289	-3157.29	301.7
23	3008.23	41.72	-168.778	17.84

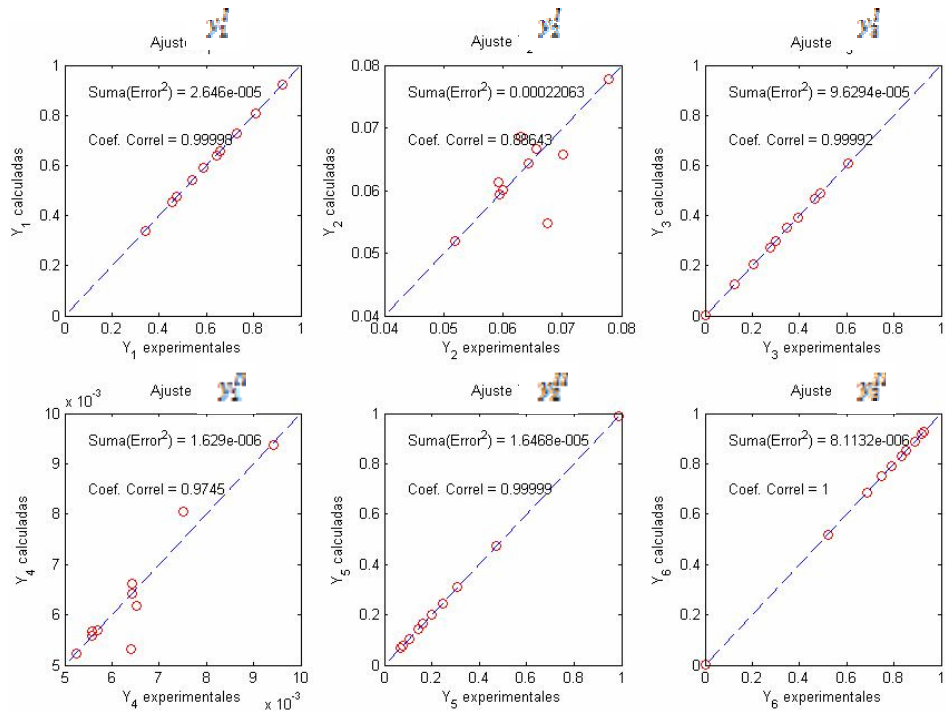


Figura 10. Graficas de ajuste del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) 30°C

Tabla 8. Parámetros de interacción biodiesel (1)-glicerina (2)-metanol (3) 40 °C

Par ij	Modelo Termodinámico UNIQUAC			
	Aij [K]	+/-	Aji [K]	+/-
12	245.924	11.07	-61.687	8.192
13	-3.836	0.1111	-48.442	1.207
23	-1023.34	27.74	32.88	1.896

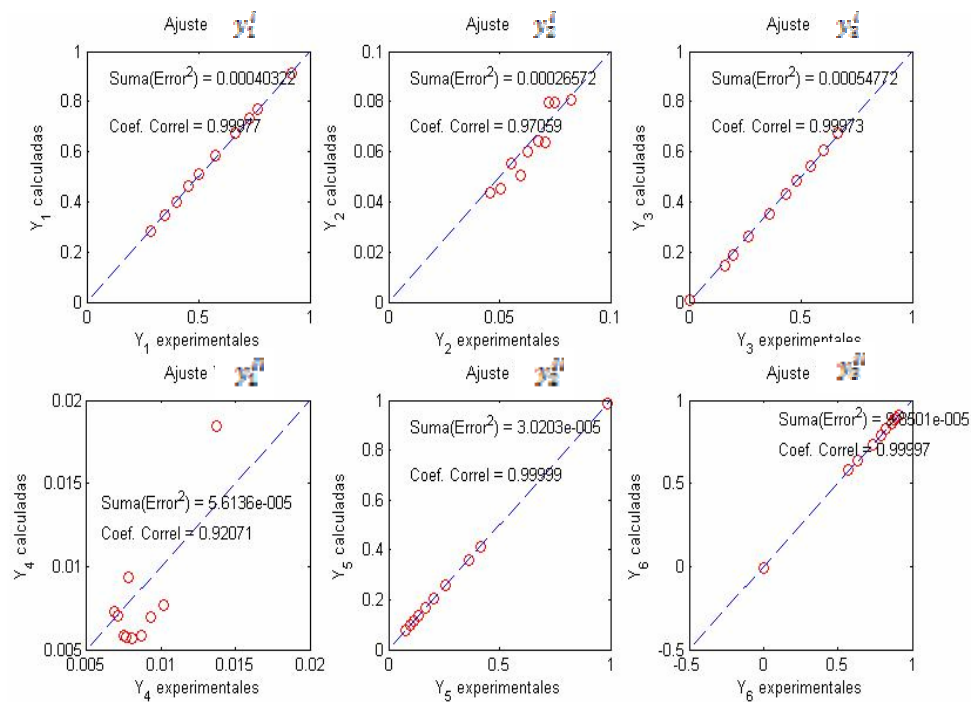


Figura 11. Graficas de ajuste del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) 40°C

Los parámetros de interacción mostrados en la tablas 5 y 6 para el sistema aceite de palma-metanol-biodiesel no cambiaron de manera significativa con la temperatura. Por el contrario para el sistema biodiesel-metanol-glicerina los parámetros presentados en las tablas 7 y 8 difieren considerablemente en el rango de 30 a 40 °C.

La estrecha amplitud de los intervalos de confianza mostrados en las tablas 5, 6, 7 y 8, muestra que los parámetros obtenidos son estadísticamente representativos; en otras palabras, son identificables entre todas las posibles soluciones [7, 15, 42, 44]. Las figuras 6, 7, 8, y 9 muestran las composiciones calculadas vs. las experimentales. Estos gráficos indican que el modelo termodinámico junto con los parámetros estimados provee una buena representación de las composiciones de fase para cada sistema.

La tabla 9 muestra las desviaciones promedio entre las composiciones experimentales y calculadas, las cuales fueron determinadas por la ecuación [3, 4, 12]:

$$\Delta w = \sqrt{\frac{\sum_1^N \sum_1^K [(y_{in}^{I,exp} - y_{in}^{I,calc})^2 + (y_{in}^{II,exp} - y_{in}^{II,calc})^2]}{2NK}}$$

Donde:

K= Número de compuestos, N= Número de experimentos

Δw =Desviación promedio de correlación

Tabla 9. Desviaciones promedio de correlación.

Temperatura	Sistema	Δw (%) Correlación
30°C	Aceite de Palma+Metanol+Biodiesel	0.0626
	Biodiesel+Metanol+Glicerina	0.2482
40°C	Aceite de Palma+Metanol+Biodiesel	0.0079
	Biodiesel+Metanol+Glicerina	0.4833

El buen ajuste de los datos experimentales al modelo matemático que representa el equilibrio de fases de cada sistema se demuestra por las bajas desviaciones promedio presentadas en la tabla 9.

4.5 VALIDACIÓN DEL MODELO.

Los parámetros ajustados se usaron para predecir el equilibrio liquido-liquido del sistema biodiesel-glicerina-metanol, aceite-metanol-biodiesel a 30 y 40 °C. La capacidad predictiva del modelo de UNIQUAC, se determina comparando las composiciones estimadas con los datos experimentales de un conjunto de líneas de reparto que no fueron incluidas en el proceso de ajuste. La predicción de las composiciones en cada fase, se basó en cálculos flash de equilibrio liquido-liquido [13], teniendo como variables de entrada la composición global y la temperatura(Ver Anexo H). Mediante un proceso iterativo de prueba y error se obtuvieron las composiciones molares de las fases liviana y pesada con sus respectivos intervalos de predicción. Las tablas de resultados y sus respectivas gráficas se reportan en el Anexo I. A continuación se muestran los errores de las composiciones estimadas con respecto a las experimentales para cada sistema:

Tabla 10. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 30 °C

% Error composiciones FL			% Error composiciones FP		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.1428	0.5952	0.4524	2.2626	1.7971	0.4655
0.0073	0.1791	0.1864	0.1024	0.0926	0.0098
0.0889	0.8782	0.9671	0.1783	0.5900	0.4117

Tabla 11. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 40 °C

% Error composiciones FL			% Error composiciones FP		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.0117	0.1057	0.0939	0.3030	0.8198	1.1228
0.0308	0.3592	0.3901	0.5906	0.7307	0.1401
0.1492	1.2767	1.4259	2.3420	2.1789	0.1631

El modelo matemático junto con los parámetros ajustados para el sistema aceite de palma-metanol-biodiesel a 30 y 40 °C, predice de manera satisfactoria las composiciones correspondientes a las fases liviana y pesada. Esto se confirma con los errores mostrados en las tablas 10 y 11, los cuales no superan el 2.34%.

Tabla 12. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema biodiesel-metanol-glicerina 30 °C.

% Error composiciones FL			% Error composiciones FP		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.4810	0.2458	0.2352	0.2832	0.1498	0.1334
0.0450	0.1037	0.0587	0.3373	0.2168	0.1204
0.5746	0.1755	0.7501	0.2439	0.3122	0.0683
0.4770	0.2216	0.2554	0.1391	0.1019	0.0372
2.1224	0.1202	2.0023	0.0009	0.1166	0.1176

Tabla 13. Porcentajes de error de las composiciones estimadas del sistema biodiesel-metanol-glicerina 40 °C

% Error composiciones FL			% Error composiciones FP		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.6641	0.2368	0.4273	0.8957	0.3294	0.5663
0.2980	0.1240	0.4220	1.2071	0.7415	0.4656
0.5597	0.3419	0.2178	1.0800	0.5128	0.5673
0.0732	0.5954	0.5222	0.9198	0.7404	0.1794

El modelo matemático junto con los parámetros ajustados para el sistema biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C, predice de manera satisfactoria las composiciones correspondientes a las fases liviana y pesada. Esto se confirma con los errores mostrados en las tablas 12 y 13, los cuales están por debajo del 2.12%.

De manera más general en la tabla 14 se muestran las desviaciones promedio entre las composiciones estimadas y experimentales.

Tabla 14. Desviaciones promedio de predicción.

Temperatura	Sistema	$\Delta w(\%)$ Predicción
30°C	Aceite de Palma+Metanol+Biodiesel	0.5704
	Biodiesel+Metanol+Glicerina	1.3084
40°C	Aceite de Palma+Metanol+Biodiesel	0.8340
	Biodiesel+Metanol+Glicerina	0.8195

A partir de los resultados presentados en las tablas 10 a 14 junto con las figuras 12, 13, 14 y 15 se demuestra que los parámetros ajustados, permiten una buena predicción de las composiciones de fase de los sistemas aceite-metanol-biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C.

CONCLUSIONES

- Para el sistema aceite de palma-metanol-biodiesel se determinó una miscibilidad tipo (3,1), es decir, dos pares solubles (aceite de palma-biodiesel, biodiesel-metanol) y uno parcialmente miscible (aceite de palma-metanol). Así mismo, el sistema biodiesel-metanol-glicerina presentó igual número de pares solubles (biodiesel-metanol, metanol-glicerina) y pares parcialmente miscibles (biodiesel-glicerina).
- Debido a que la reacción de transesterificación se lleva a cabo en la fase metanol, la velocidad de reacción depende fundamentalmente de la solubilidad del aceite de palma en esta fase. Por lo tanto, de los diagramas de equilibrio del sistema aceite de palma-biodiesel-metanol obtenidos a 30 y 40 °C, se concluye que estas condiciones de temperatura no son adecuadas para diseñar el proceso de reacción, pues la solubilidad máxima alcanzada del aceite en el metanol fue de 1.13%.
- En el rango de temperatura estudiado, la solubilidad mutua de la glicerina y el biodiesel no se afecta considerablemente con la adición de distintas cantidades de metanol y su distribución preferible en la fase pesada, facilita el proceso de purificación de biodiesel.
- La metodología de optimización de los métodos de búsqueda directa demostró ser la más adecuada para resolver problemas de estimación de parámetros en modelos algebraicos no lineales e implícitos. Por lo cual el algoritmo genético y el de Nelder-Mead Simplex lograron minimizar la función objetivo encontrando la solución óptima de los parámetros del modelo de UNIQUAC.
- Los intervalos de confianza de los parámetros estimados muestran que estadísticamente son representativos e identificables entre un conjunto de posibles soluciones.
- Los parámetros de interacción encontrados para el sistema aceite de palma-metanol-biodiesel, presentan valores semejantes mostrando una

baja dependencia con respecto a la temperatura, por otro lado, para el sistema biodiesel-metanol-glicerina estos valores difieren considerablemente en el rango de 30 a 40 °C.

- La predicción exitosa del equilibrio de fases de los sistemas aceite de palma-metanol-biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C demostró la validez de los modelos ajustados.

RECOMENDACIONES

- Para el sistema aceite de palma-metanol-biodiesel, el conjunto de parámetros de interacción obtenidos a 30 y 40 °C presentan valores semejantes, lo cual no ocurre para el sistema biodiesel-metanol-glicerina. Esto significa que es probable que estos parámetros sean independientes de la temperatura para el primer sistema y no lo sean para el segundo. Para darle validez a esta afirmación, se sugiere ampliar el rango de temperatura (por encima de 40 °C) y a estas nuevas condiciones, determinar experimentalmente datos de equilibrio líquido-líquido, los cuales deben ser ajustados simultáneamente junto con los obtenidos en este trabajo, con el objetivo de extender la aplicabilidad de los parámetros a distintas condiciones de temperatura y poderlos usar en software de simulación.
- Se recomienda modificar el sistema de calentamiento por celdas enchaquetas con un diseño que permita cambiar las entradas superiores por dos conductos laterales para facilitar el proceso de extracción de muestras de las fases liviana y pesada.
- La agitación magnética presenta limitaciones para homogeneizar mezclas con alto contenido de glicerina o aceite, por lo tanto se sugiere usar un reómetro con el objetivo de garantizar óptimas condiciones de dispersión.
- Se propone realizar estudios posteriores de equilibrio de fases para el sistema cuaternario aceite-metanol-biodiesel-glicerina con el propósito de obtener parámetros de interacción que permitan predecir su comportamiento termodinámico en unidades de proceso que involucren los cuatro compuestos.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. E. Andreatta, L.M.C., P. Hegel, S. B. Bottini, E. A. Brignole, *Phase equilibria in ternary mixtures of methyl oleate, glycerol and methanol*. Ind. Eng. Chem. Res., 2008.
2. C. A. Ruiz, M.E.S., R. Caicedo, C. A. Vásquez, D. A. Arango, G. M. Restrepo, L. A. Ríos, *Equilibrio de fases para sistemas etanol-agua en presencia de polialcoholes y sales*, in *XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química, V Congreso Argentino de Ingeniería Química*. 2006.
3. C. B. Gonçalves, A.J.A.M., *Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K*. Fluid Phase Equilibria, 2004. **221**: p. 139-150.
4. C. B. Gonçalves, E.B., A. J. A. Meirelles, *Liquid-liquid equilibrium data for the system corn oil + oleic acid + ethanol + water at 298.15 K*. J. Chem. Eng. Data, 2002. **47**: p. 416-420.
5. C. W. Chiu, M.J.G., G. J. Suppes, *Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases*. AIChE, 2005. **51**(4): p. 1274-1278.
6. D. B. Hand, *Dimeric distribution*. J. Phys Chem, 1930. **34**(9): p. 1961-2000.
7. D. C. Montgomery, C.G.R., *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*, ed. M.-G. Hill. 1996.
8. D. E. Goldberg, *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*, ed. Addison-Wesley. 1989.
9. D. F. Othmer, R.E.W., E. Trueger, *Liquid-liquid extraction data*. Ind. Eng. Chem, 1941. **33**: p. 1240-1248.
10. D. S. Negi, F.S., T. Kimmel, G. Wozny, R. Schomäcker, *Liquid-Liquid Phase Equilibrium in Glycerol-Methanol-Methyl Oleate and Glycerol-Monoolein-Methyl Oleate Ternary Systems*. Ind. Eng. Chem. Res, 2006. **45**: p. 3693-3696.
11. E. A. Guggenheim, *Mixtures*, ed. C. press. 1952, Oxford.
12. E. Batista, S.M., L. Stragevitch, C. G. Pina, C. B. Gonçalves, A. J. A. Meirelles, *Prediction of liquid-liquid equilibrium for system of vegetable oils, fatty acids and ethanol*. J. Chem. Eng. Data, 1999. **44**: p. 1365-1369.

13. E. Batista, S.M., K. Kato, L. Stragevitch, A. J. A. Meirelles, *Liquid-liquid equilibrium for systems of canola oil, oleic acid and short-chain alcohols*. J. Chem. Eng. Data, 1999. **44**: p. 1360-1364.
14. EN ISO (5508:1990), *Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methylesters of fatty acids*.
15. G. Hadley, *Nonlinear and dynamic programming*, ed. Addison-Wesley. 1964.
16. H. I. Britt, R.H.L., *The estimation of parameters in nonlinear, implicit models*. Technometrics, 1973. **15**(2): p. 233-247.
17. H. J. Picón, R.B.M., *Estudio del equilibrio nafta reformada-sulfolane para el proceso de extracción líquido-líquido de aromáticos (BTX)*. Tesis de pregrado, Facultad de ingeniería química, Universidad Industrial de Santander. 1994, Bucaramanga.
18. H. Zhou, H.L., B. Liang *Solubility of multicomponent systems in the biodiesel production by transesterification of Jatropha curcas L. oil with methanol* J. Chem. Eng. Data, 2006. **51**: p. 1130-1135.
19. <http://webs.uvigo.es/prosepav/ELV.PDF>.
20. Iván Ordóñez, *Programa ajuste de parámetros*. 2008.
21. J. M. Prausnitz, D.S.A., *Statistical thermodynamics of liquid-liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible system*. AIChE, 1975. **21**: p. 116-128.
22. J. M. Prausnitz, R.N.L., E. Gomes, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, ed. P. Hall. 2000, Madrid.
23. J. M. Prausnitz, T.F.A., J. P. O'connell, *Computer calculations for multicomponent vapor liquid and liquid-liquid equilibria*, ed. Prentice-Hall. 1980, New Jersey.
24. J. M. Smith, H.C.V.N., M. M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, ed. Mc-Graw Hill. 2001.
25. J. T. Suárez, *Procesos de separación*, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo. p. 26.

26. J. Vidal, *Thermodynamics applications in chemical engineering and the petroleum industry*, ed. Technip. 2003.
27. L. Alders, *Liquid-liquid extraction*, ed. E.P. Company. 1959.
28. L. D. Simoni, Y.L., J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr, *Reliable computation of binary parameters in activity coefficient models for liquid-liquid equilibrium*. Fluid Phase Equilibria, 2007. **255**: p. 138-146.
29. L. H. M. Silva, J.S.R.C., A. J. A. Meirelles, *Equilibrium phase behavior of poly(ethylene glycol) + potassium phosphate + water two-phase systems at various pH and temperatures*. J. Chem. Eng. Data, 1997. **42**: p. 398-401.
30. L. Stragevitch, S.G.d.Á., *Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data*. Braz. J. Chem. Eng, 1997. **14**: p. 41-52.
31. M. Aznar, R.N.A., J. F. Romanato, G. R. Santos, S. G. d'Ávila, *Salt effects on liquid-liquid equilibrium in water + ethanol + alcohol + salt systems*. J. Chem. Eng. Data, 2000. **45**: p. 1055-1059.
32. M. K. Singh, T.B., A. Khanna, *Genetic algorithm to estimate interaction parameters of multicomponent systems for liquid-liquid equilibria*. Computers and chemical engineering, 2005 **29**: p. 1712-1719.
33. Norma ICP 117087, *Análisis de glicerina por cromatografía de gases*.
34. P. Englezos, N.K., *Applied parameter estimation for chemical engineers*, ed. Marcel Dekker. 2001, New York.
35. R. L. Anderson, T.A.B., *Statistical theory in research*, ed. Mc-Graw Hill Book Company. 1952.
36. S. S Rao, *Engineering optimization: Theory and practice*, ed. John Wiley & Sons. 1996.
37. T. Čerče, S.P., E. Weidner, *Biodiesel-transesterification of biological oils with liquid catalysts: thermodynamic properties of oil-methanol-amine mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res, 2005. **44**: p. 9535-9541.
38. T. F. Edgar, D.M.H., L. S. Lasdon, *Optimization of chemical processes*, ed. M.-G. Hill. 2001.

39. T. Magnussen, J.M.S., P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction*. Fluid Phase Equilibria, 1980. **4**(1): p. 151-163.
40. T. Magnussen, P.R., A. Fredenslund, *UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria*. Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev, 1981. **20**(2): p. 331-339.
41. T. Oishi, J.M.P., *Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution methodology*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 1978. **17**: p. 333-339.
42. W. Navidi, *Estadística para ingenieros y científicos*, ed. Mc-Graw Hill. 2006.
43. X. Liu, X.P., Y. Wang, S. Zhu, *Liquid-liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters + ethanol + soybean oil and fatty acid ethyl esters + ethanol + glycerol)*. J. Chem. Eng. Data, 2008. **53**: p. 359-362.
44. Y. Bard, *Nonlinear parameter estimation*, ed. A.P. INC. 1974, New York.

ANEXOS

ANEXO A. MODELO DE UNIQUAC

La ecuación UNIQUAC, formulada originalmente por Abrams y Prausnitz (1975), permite obtener una expresión semiteórica para la energía de Gibbs molar de exceso, mediante una generalización de la teoría de Guggenheim (1952) a mezclas que contienen moléculas de diferente tamaño y forma, en la que consideró que un líquido puede ser representado mediante una red de índice de coordinación z y con nudos equidistantes.

Para una mezcla líquida multicomponente, la ecuación de correlación UNIQUAC para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en la mezcla viene dada por la expresión:

$$\ln \gamma_i^\pi = 1 - \phi_i + \ln(\phi_i) - 5 * q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \right) + q_i * \left(1 - \ln\left(\sum_l \theta_l * \tau_{li}\right) - \sum_J \theta_J \left(\frac{\tau_{iJ}}{\sum_l \theta_l * \tau_{iJ}} \right) \right)$$

Donde:

$$\tau_{iJ} = \exp(-k_{iJ}/T) \quad \theta_i = \frac{q_i}{\sum_J^N q_J * y_J^\pi} \quad \phi_i = \frac{r_i}{\sum_J r_J * y_J}$$

N =Número de componentes, π =Número de fases, θ_i = Fracción de área promedio, ϕ_i = Fracción de segmento promedio

El desarrollo de este modelo se originó a partir del concepto de composición local introducido por Wilson (1964), el cual toma en cuenta el ordenamiento de corto alcance y orientaciones moleculares no al azar, debido a las diferencias en los tamaños moleculares y a las fuerzas intermoleculares.

ANEXO B. REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LOS EXPERIMENTOS

B. 1 Reactivos

Tabla B. 1 Reactivos

Reactivo	Marca	Formula Molecular	Peso Molecular [g/gmol]
Aceite de Palma	Indupalma	(Ver tabla C.2)	847.78
Biodiesel	Oleoflores	(Ver tabla C.3)	270.707
Glicerina	Industrial	$C_3H_4O_3$	92.09
Metanol	Merck	CH_3OH	32.042

Tabla B. 2 Caracterización aceite de palma y biodiesel.

Triglicéridos	Peso Molecular [g/gmol]	%Masa	FAMES	%Masa
46:1	777.28	0.78	C14 Mirístico	1.0361
48:0	807.35	5.63	N.I.	0.9739
48:1	805.33	1.47	C14:1n5-- Miristoleico	0.0029
48:2	803.31	0.62	C15:0-- Pentadecanoico	0.0698
50:0	835.40	1.80	C16:0-- Palmítico	41.2417
50:1	833.38	28.27	C16:1-- Palmítoleico	0.3142
50:2	831.37	6.92	C18:0-- Estearico	4.0069
50:3	829.35	-	C18:1-- Oleico	36.5048
52:1	861.44	6.07	C18:1n9t-- Elaidico	1.6031
52:2	859.42	23.74	C18:2-- Linoleico	8.9237
52:3	857.41	10.02	C18:3-- Linolenico	0.1704
52:4	855.39	1.13	C20:0-- Araquidico	0.3397
54:1	889.49	0.86	C20:1-- Gadoleic	0.1252
54:2	887.48	2.60	C22:0-- Behenico	0.0636
54:3	885.46	5.96	C22:1n9--Erucico	N.D
54:4	883.44	3.39	C24:0--Lignocerico	0.0414
54:5	881.43	0.73	C24:1-- Nervonico	0.0145
56:2	915.53	-	FAMES TOTALES	95.4316
Glicerina libre en B100			Glicerina libre	0.0109
			Monoglicéridos	0.7204
			Diglicéridos	0.0619
			Triglicéridos	0.0011
			Glicerina Total	0.2068

B. 2 Materiales

Los materiales usados para la determinación experimental del equilibrio liquido-liquido fueron, básicamente: celdas de equilibrio, pipetas de 10ml, peras, pinzas para crisol, jeringas, agujas de 9cm, vasos de precipitado, balones soxlet de 25ml, agitadores magnéticos y viales de 10ml.

B.2. 1 Celdas de equilibrio

Las celdas de equilibrio liquido-liquido utilizadas en este proyecto se muestran en las figuras B.1 y B.2.



Figura B. 1 Celda de equilibrio Vista Superior



Figura B. 2 Celda de equilibrio Vista frontal

La celda contiene dos colectores en la parte superior, cuya función es extraer muestras de la fase liviana y pesada a través de jeringas de plástico con capacidad de 20ml. A cada entrada se le adaptó una tapa rosca con su respectiva septa, lo cual permitió un fácil acceso de la aguja al seno de cada fase.

B. 3 Equipos

Tabla B. 3 Equipos usados en experimentos

Equipo	Marca	Precisión
Rotavapor	Büchi	-
Termómetro	Fisher	± 0.1 °C
Bureta	Brand	± 0.02 ml
Baño Termostático	Haake	± 0.1 °C
Plancha de Agitación	Haake	-

En las figuras **B.3**, **B.4**, **B.5** y **B.6** se muestran algunos de los equipos descritos en la tabla **B.3**.



Figura B. 3 Rotaevaporador Büchi R-215



Figura B. 4 Bureta Digital

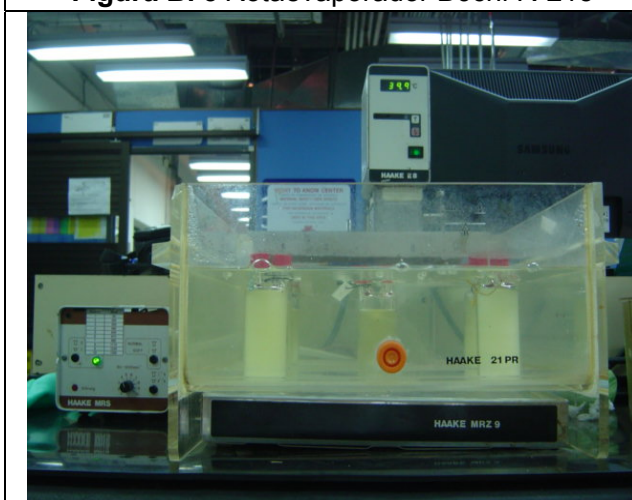


Figura B. 5 Baño termostático y plancha de agitación

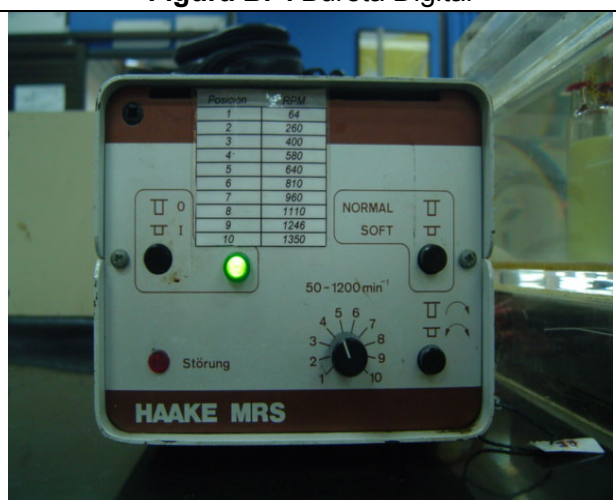


Figura B. 6 Controlador de Agitación

ANEXO C. TIEMPO DE EQUILIBRIO

Tabla C. 1 Tiempo de equilibrio sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 30 °C

Repeticiones	Composición Global			Fracción másica de metanol		Tiempo [h]
	Aceite de Palma	Biodiesel	Metanol	Fase Liviana	Fase pesada	
1	0,3718	0	0,6282	0,9901	0,06201	1
2	0,3705	0	0,6295	0,9903	0,06208	2
1	0,2936	0,2598	0,4466	0,6925	0,0708	1
2	0,2946	0,2573	0,4481	0,7929	0,0897	2
3	0,295	0,2563	0,4487	0,8937	0,0998	2,5
4	0,2948	0,2568	0,44841	0,8953	0,1008	3
1	0,1589	0,5798	0,26127	0,5615	0,0987	1
2	0,1599	0,5772	0,26292	0,6957	0,1381	2
3	0,1582	0,5817	0,26012	0,7289	0,1869	2,5
4	0,1592	0,5790	0,26177	0,7589	0,1958	3
5	0,1587	0,5804	0,2609	0,7628	0,2019	3,5
6	0,159	0,5796	0,2614	0,763	0,2022	4

Tabla C. 2 Tiempo de equilibrio sistema aceite de palma-biodiesel-metanol 40 °C

Repeticiones	Composición Global			Fracción másica de metanol		Tiempo [h]
	Aceite de Palma	Biodiesel	Metanol	Fase Liviana	Fase pesada	
1	0,4	0	0,6	0,9881	0,0499	1
2	0,3998	0	0,6002	0,9886	0,0502	2
1	0,2958	0,2604	0,444	0,7486	0,0986	1
2	0,2958	0,2603	0,444	0,7781	0,1058	2
3	0,2954	0,2613	0,443	0,8616	0,1221	2,5
4	0,2957	0,2606	0,444	0,8618	0,1227	3
1	0,1859	0,5348	0,279	0,5879	0,08975	1
2	0,1858	0,5352	0,279	0,6278	0,09578	2
3	0,1860	0,5346	0,279	0,6874	0,1236	2,5
4	0,1860	0,5347	0,279	0,6989	0,1897	3
5	0,1861	0,5344	0,28	0,7023	0,1989	3,5
6	0,1858	0,5351	0,279	0,7027	0,2006	4

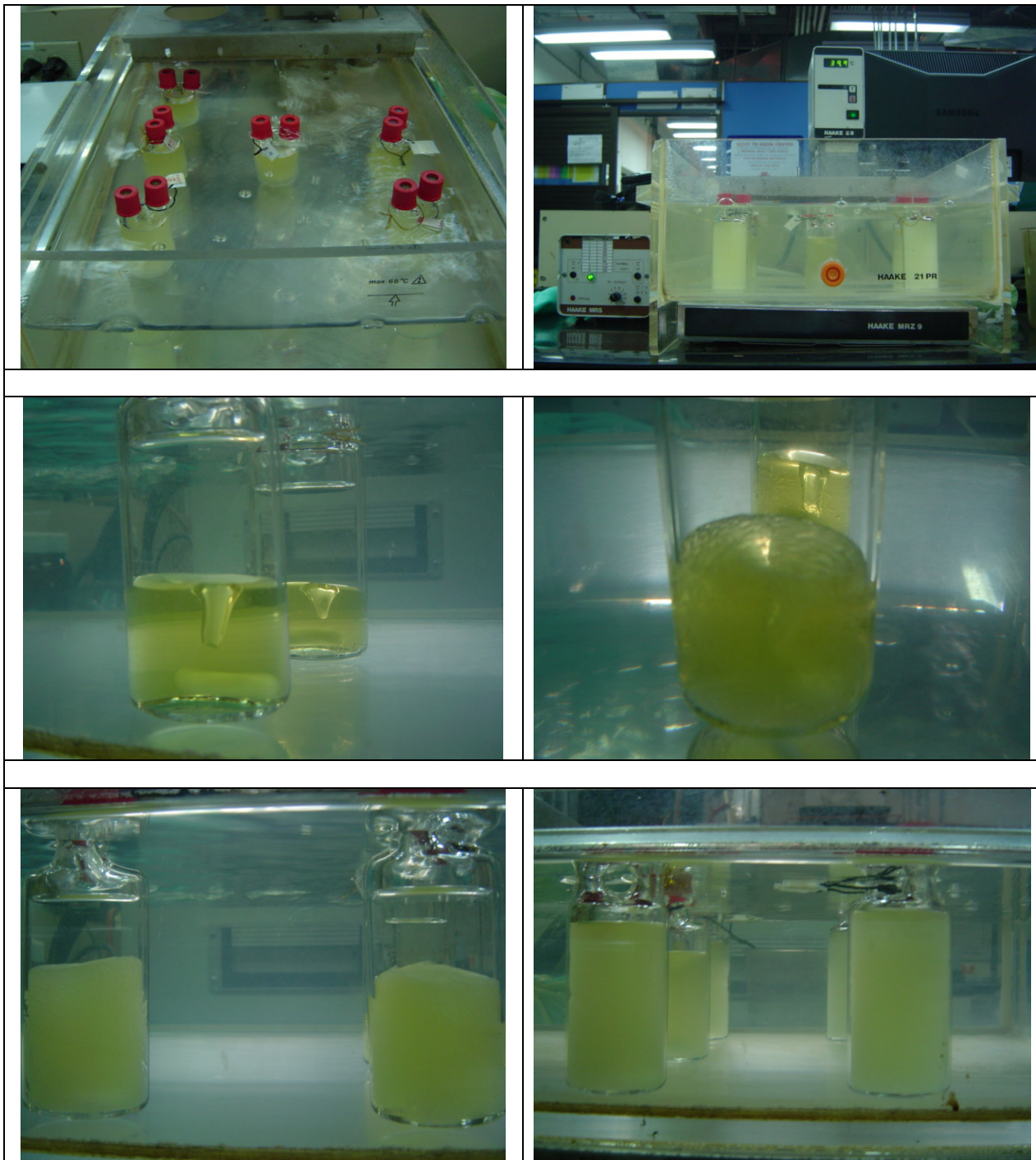
Tabla C. 3 Tiempo de equilibrio sistema biodiesel-glicerina-metanol 30 °C

Repeticiones	Composición Global			Fracción másica de metanol		Tiempo [h]
	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Fase Liviana	Fase pesada	
1	0,6038	0,2589	0,1373	0,01605	0,2598	1
2	0,6028	0,2585	0,1387	0,01659	0,2605	1,5
1	0,4923	0,2108	0,2969	0,0389	0,4589	1
2	0,4927	0,2110	0,2963	0,04879	0,4989	1,5
3	0,4916	0,2105	0,2979	0,0501	0,5499	2
4	0,4932	0,2112	0,2956	0,0507	0,5508	2,5
1	0,2935	0,1257	0,5808	0,0825	0,6058	1
2	0,2925	0,1253	0,5822	0,09087	0,6874	1,5
3	0,2937	0,1258	0,5805	0,1259	0,7125	2
4	0,2930	0,1255	0,5815	0,1598	0,7789	2,5
5	0,2939	0,1259	0,5802	0,1665	0,7908	3
6	0,2925	0,1253	0,5822	0,1673	0,7914	3,5

Tabla C. 4 Tiempo de equilibrio sistema biodiesel-glicerina-metanol 40 °C

Repeticiones	Composición Global			Fracción másica de metanol		Tiempo [h]
	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Fase Liviana	Fase pesada	
1	0,608	0,2605	0,1315	0,0229	0,2989	1
2	0,6078	0,2604	0,1318	0,02301	0,3054	1,5
3	0,6078	0,2604	0,1314	0,0235	0,3083	2
1	0,454967	0,195	0,35	0,0689	0,5271	1
2	0,4552	0,1951	0,3497	0,07081	0,5598	1,5
3	0,455433	0,1952	0,3494	0,0885	0,6029	2
4	0,4552	0,1951	0,3497	0,0889	0,6035	2,5
1	0,3131	0,1341	0,5528	0,1485	0,5896	1
2	0,3133	0,1342	0,5525	0,1698	0,6057	1,5
3	0,3266	0,1399	0,5335	0,1897	0,6978	2
4	0,3133	0,1342	0,5525	0,1956	0,7528	2,5
5	0,3129	0,134	0,5531	0,2052	0,7563	3
6	0,3131	0,1341	0,5528	0,2054	0,7568	3,5

ANEXO D. EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO



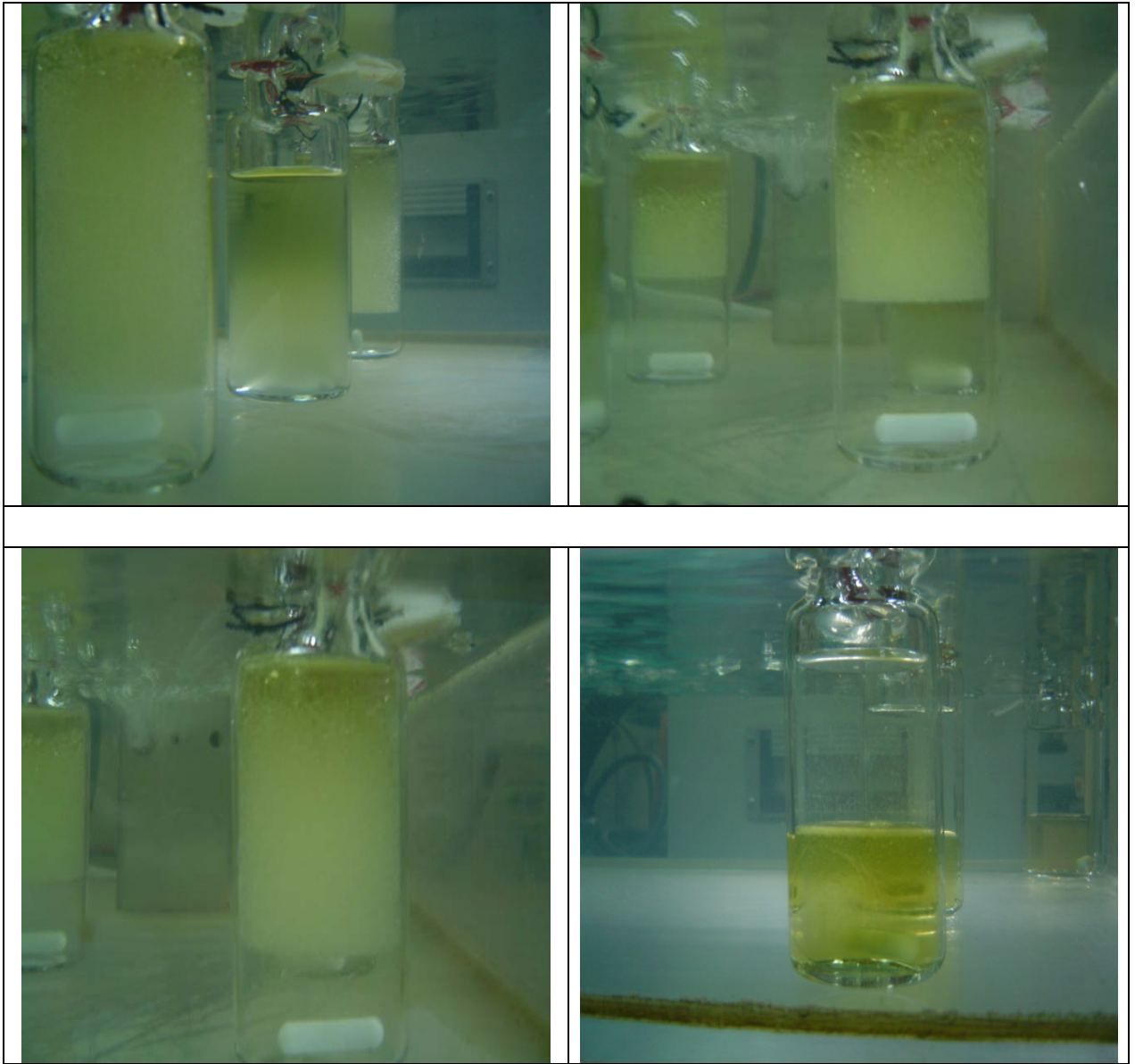


Figura D. 1 Experimentos de equilibrio

ANEXO E. METODOS DE OPTIMIZACIÓN

Existe una variedad de métodos propuestos para solucionar problemas de optimización sin restricciones los cuales pueden ser usados para estimar parámetros desconocidos. Estos métodos están clasificados en las siguientes categorías:

E. 1 Métodos de Gradiente

Los métodos de gradiente requieren derivadas de la función objetivo, las cuales son calculadas analíticamente o aproximadas por diferencias finitas. Debido a esto la función objetivo necesariamente debe tener continuidad en las segundas derivadas para obtener una fácil convergencia. Esta técnica computa la dirección de búsqueda por combinación lineal de los vectores gradientes calculados en la iteración previa y actual.

E.1. 1 Método de Newton

El método de Newton aplica una aproximación cuadrática de segundo orden a la función objetivo y a partir de esta expresión obtiene el mínimo diferenciando respecto a cada parámetro. Este procedimiento matemático permite computar en cada iteración los posibles valores de los parámetros del modelo a ajustar, sin embargo, si la función objetivo presenta discontinuidades o los valores iniciales no están cercanos a la solución verdadera, el método puede presentar complicaciones de convergencia.

E.1. 2 Método de Máxima Verosimilitud

Cuando los errores experimentales en las variables medidas son tomados en cuenta, los algoritmos basados en el principio de máxima verosimilitud son una adecuada alternativa en la estimación de parámetros si la distribución estadística de las observaciones es conocida y está sujeta exclusivamente a errores aleatorios. Este método selecciona aquellos valores de parámetros que maximizan la probabilidad de ocurrencia de las variables medidas en un experimento.

E. 2 Métodos de búsqueda directa

Los métodos de búsqueda directa determinan el mínimo de una función objetivo sin el cálculo de derivadas numéricas o analíticas, basándose solo en reglas heurísticas. A continuación se especifican algunas generalidades del algoritmo genético y el de Nelder-Mead Simplex.

E.2. 1 Algoritmo Genético

El algoritmo genético es un método para la solución de problemas de optimización con o sin restricciones que se basa en la selección natural, proceso que conduce la evolución biológica. El algoritmo genético modifica repetidamente una población de individuos solución. En cada paso el algoritmo selecciona individuos aleatoriamente partiendo de la población actual, generando nuevos padres los cuales serán usados para producir los hijos de la siguiente generación. Durante este proceso la población evoluciona hacia una óptima solución. Este algoritmo se puede aplicar para resolver una variedad de problemas de optimización que no son adecuados para algoritmos de optimización estándar, incluyendo problemas en los cuales la función objetivo es discontinua, no diferenciable, estocástica o altamente no lineal.

El algoritmo genético usa tres principales tipos de reglas en cada paso para crear la próxima generación de la población actual:

- Reglas de Selección: Selecciona los individuos, llamados padres, que contribuyen a la población de la siguiente generación.
- Reglas de cruce: Combinan dos padres para formar hijos de la próxima generación.
- Reglas de Mutación: Aplica cambios aleatorios a los padres individuales para formar hijos.

E.2. 2 Método de Nelder-Mead Simplex

El algoritmo de Nelder-Mead Simplex encuentra soluciones óptimas locales a un problema de N variables cuando la función objetivo varía levemente. Se basa en fundamentos geométricos; a partir de la estimación inicial, y conocidos el número de parámetros a optimizar, N , el algoritmo construye un poliedro de $N+1$ vértices donde se evalúa la función objetivo y de acuerdo a su comportamiento, el simplex se mueve continuamente en el hiperespacio paramétrico por extrapolación de los puntos actuales, hasta que el lugar geométrico de los vértices correspondan al mínimo global de la función objetivo.

El método se basa en cuatro operaciones básicas: reflexión, expansión, contracción y reducción.

ANEXO F. INTERFAZ GRAFICA DEL ALGORITMO GENETICO

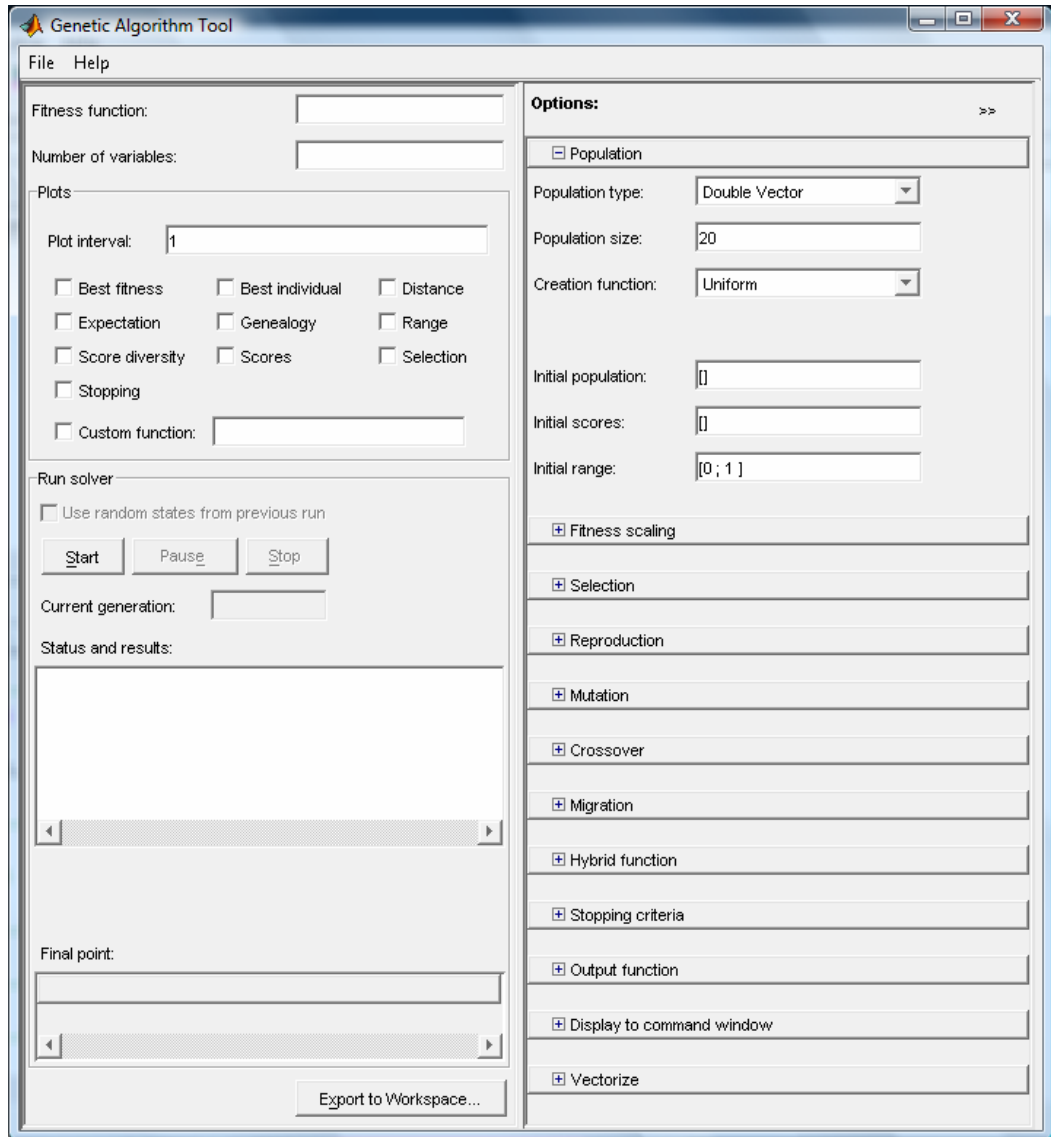


Figura F. 1 Interfaz grafica del algoritmo genético

ANEXO G. ALGORITMOS DE OPTIMIZACION

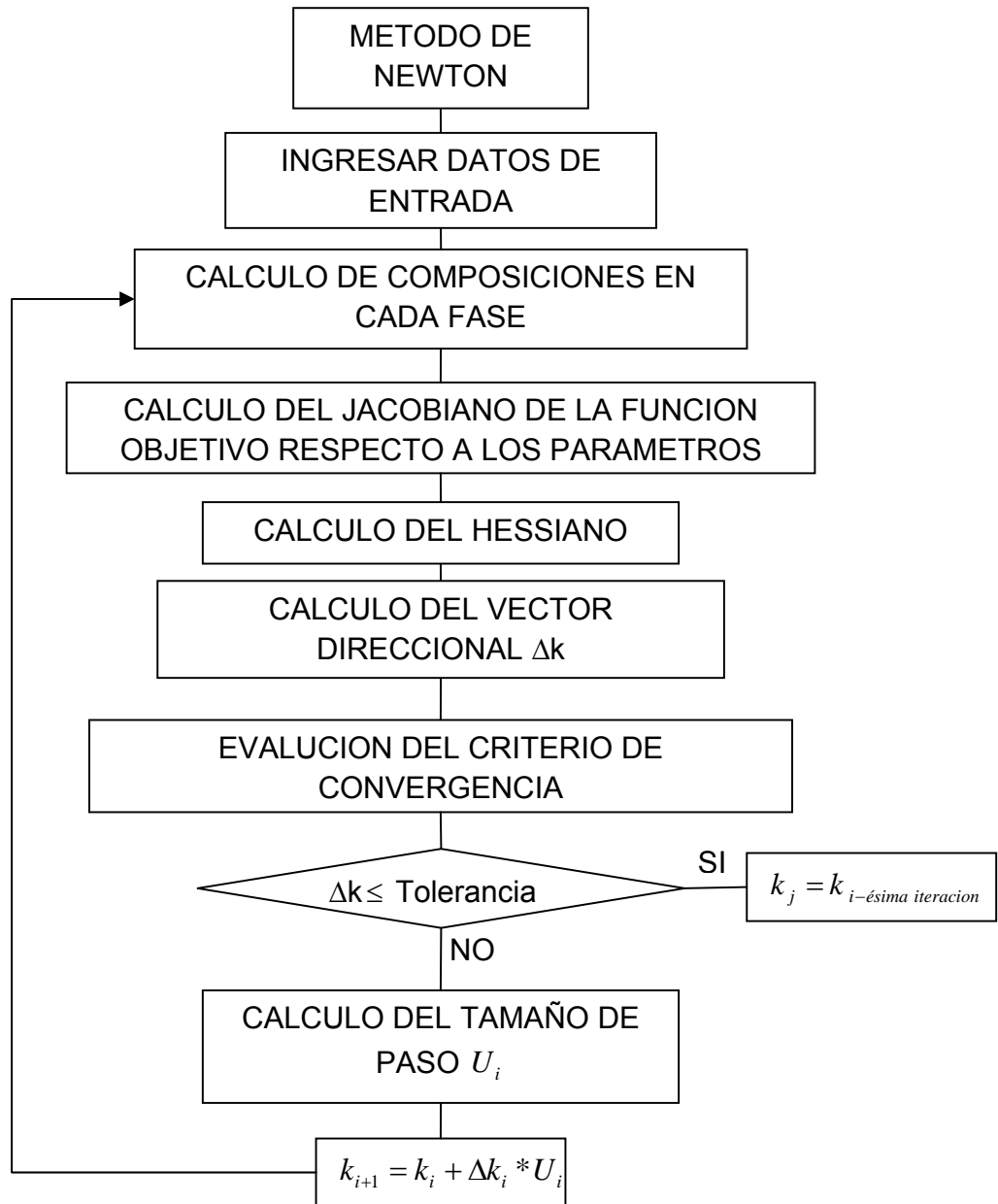


Figura G. 1 Algoritmo del método de Newton

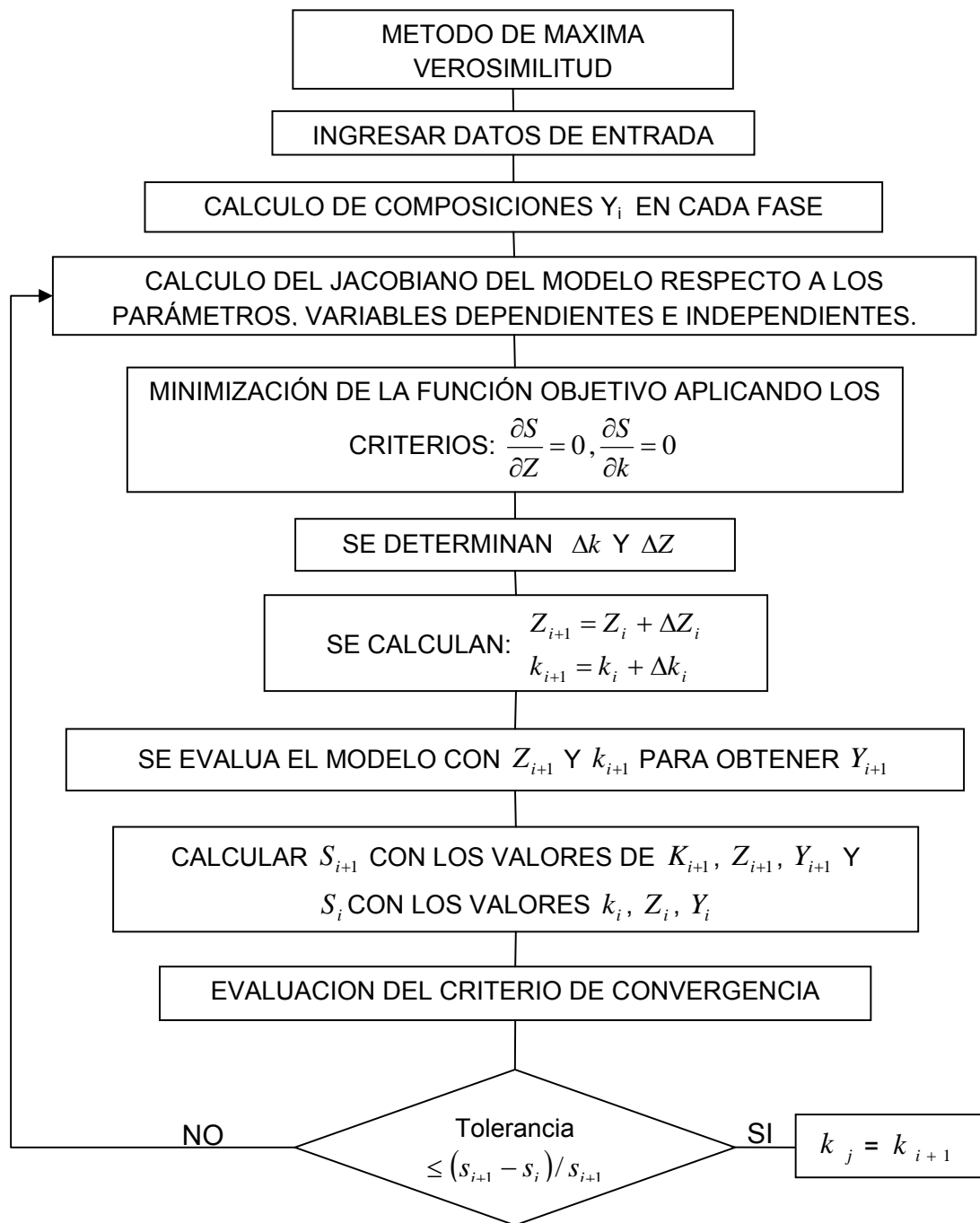


Figura G. 2 Algoritmo del método de máxima verosimilitud

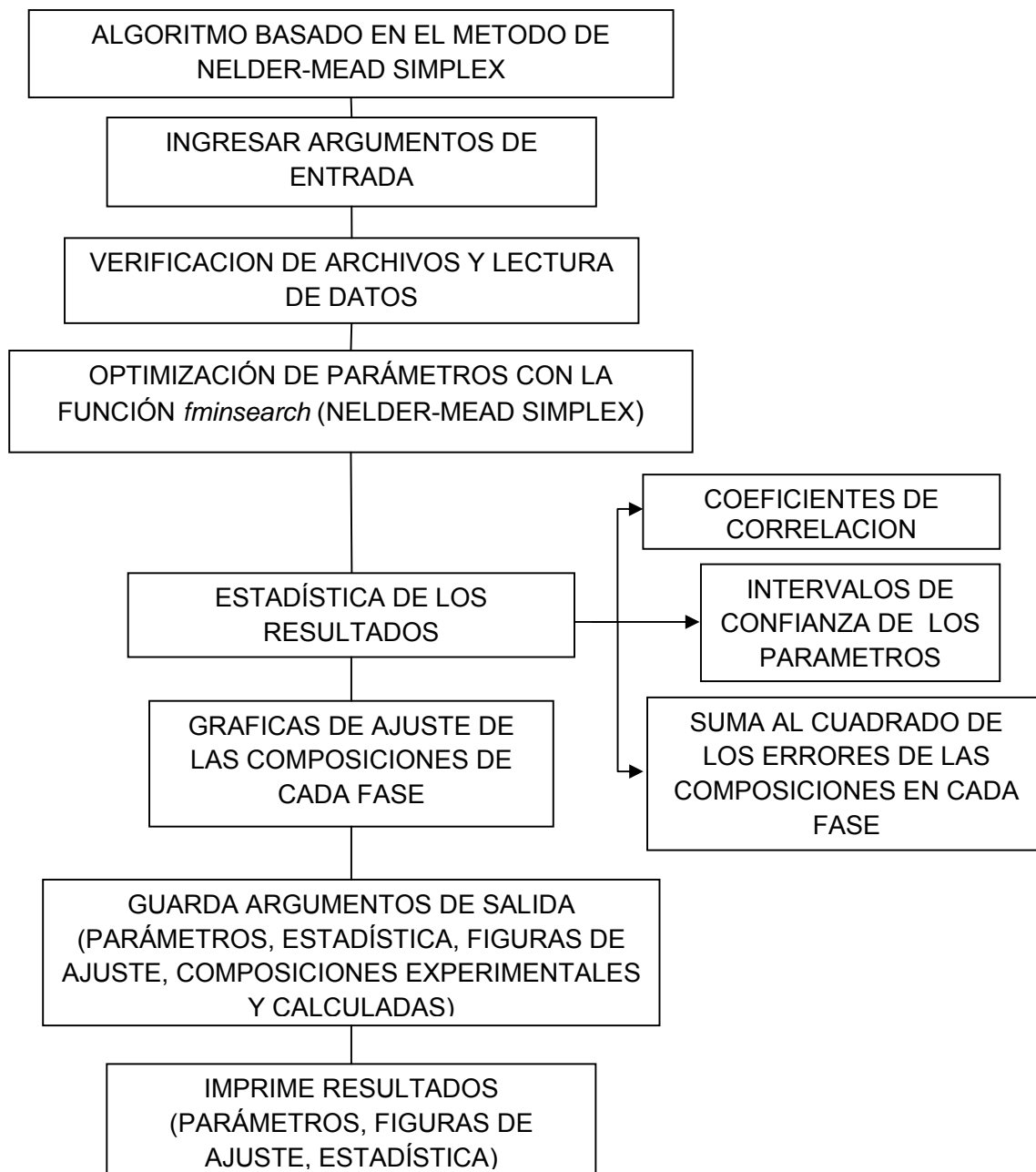


Figura G. 3 Algoritmo del método de Nelder-Mead Simplex

ANEXO H. CALCULO FLASH

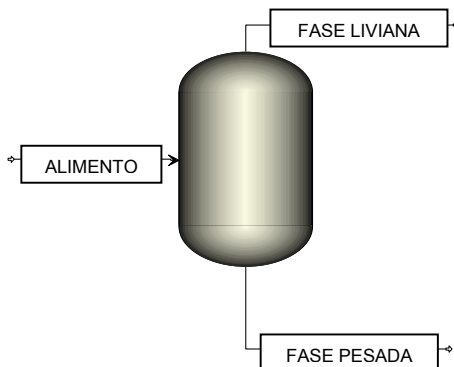


Figura H. 1 Evaporador instantáneo

La predicción del equilibrio de fases de los sistemas aceite de palma-metanol biodiesel, biodiesel-metanol-glicerina a 30 y 40 °C, se basó principalmente en la solución de la ecuación para cálculos flash (figura H.1), el esquema del algoritmo programado en Matlab, se muestra a continuación:

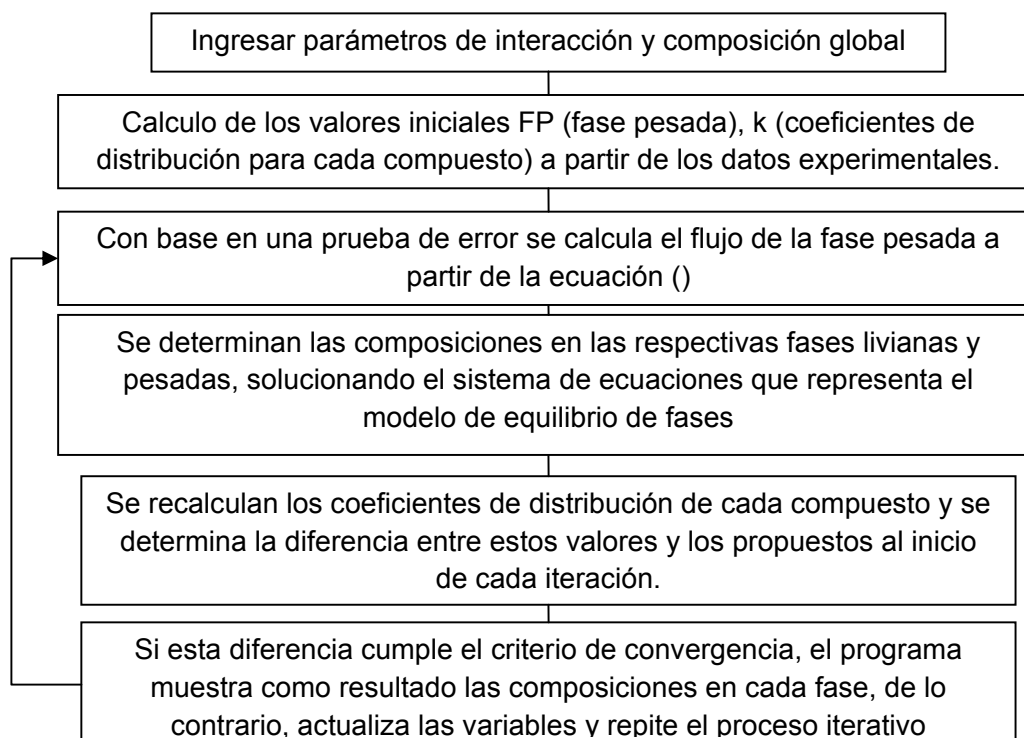


Figura H. 2 Algoritmo del cálculo flash

ANEXO I. LINEAS DE REPARTO EXPERIMENTALES Y ESTIMADAS CON SUS RESPECTIVAS FIGURAS DE AJUSTE.

Líneas de reparto experimentales

Tabla I. 1 Líneas de predicción aceite-metanol-biodiesel 30 °C.

Composiciones [mol] FP			Composiciones globales [mol]			Composiciones [mol] FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.2018	0.1953	0.6029	0.0239	0.0279	0.9482	0.000438	0.0058	0.9937
0.123	0.2526	0.6244	0.0229	0.0554	0.9217	0.000639	0.0116	0.9878
0.0972	0.2746	0.6281	0.0191	0.0641	0.9167	0.000671	0.0145	0.9849

Tabla I. 2 Líneas de predicción aceite-metanol-biodiesel 40 °C.

Composiciones [mol] FP			Composiciones globales [mol]			Composiciones [mol] FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.1557	0.2159	0.6284	0.0236	0.0407	0.9358	0.000536	0.0101	0.9894
0.0871	0.2464	0.6665	0.0227	0.0762	0.9011	0.000591	0.0176	0.9818
0.0351	0.2528	0.7121	0.0206	0.1617	0.8177	0.000744	0.0366	0.9626

Tabla I. 3 Líneas de predicción biodiesel-metanol-glicerina 30 °C.

Composiciones [mol] FP			Composiciones globales [mol]			Composiciones [mol] FL		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.00752	0.2646	0.7279	0.1723	0.2167	0.6110	0.6962	0.0645	0.2393
0.00675	0.1786	0.8146	0.1240	0.1562	0.7198	0.6117	0.0630	0.3253
0.00556	0.1156	0.8789	0.0852	0.1074	0.8074	0.5140	0.0635	0.4225
0.00565	0.0931	0.9012	0.0701	0.0883	0.8415	0.4578	0.0596	0.4826
0.00600	0.0709	0.9231	0.0551	0.0694	0.8755	0.4372	0.0582	0.5046

Tabla I. 4 Líneas de predicción biodiesel-metanol-glicerina 40 °C.

Composiciones [mol] FP			Composiciones globales [mol]			Composiciones [mol] FL		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.00738	0.2338	0.7588	0.1542	0.1935	0.6524	0.6100	0.0682	0.3218
0.00777	0.1824	0.8098	0.1250	0.1575	0.7176	0.5552	0.0659	0.3789
0.00757	0.1505	0.8419	0.1048	0.1319	0.7633	0.4785	0.0607	0.4608
0.00744	0.1253	0.8672	0.0898	0.1131	0.7971	0.4500	0.0596	0.4905

Composiciones estimadas

Tabla I. 5 Composiciones estimadas aceite-metanol-biodiesel 30 °C.

Composiciones estimadas FP			Composiciones globales			Composiciones estimadas FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.1868 ± 0.00485	0.2023 ± 0.0039	0.6104 ± 0.00522	0.0239	0.0279	0.9482	0.000493 ± 0.000104	0.0051 ± 0.00357	0.9941 ± 0.0032
0.1234 ± 1.44E-05	0.2522 ± 0.00048	0.6245 ± 0.000466	0.0229	0.0554	0.9217	0.000643 ± 1.78E-06	0.0118 ± 0.000106	0.9875 ± 0.000108
0.0958 ± 9.44E-07	0.2657 ± 1.98E-04	0.6386 ± 1.99E-04	0.0191	0.0641	0.9167	0.000716 ± 2.23E-06	0.0158 ± 4.51E-05	0.9835 ± 4.73E-05

Tabla I. 6 Composiciones estimadas aceite-metanol-biodiesel 40 °C

Composiciones estimadas FP			Composiciones globales			Composiciones estimadas FL		
Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol	Aceite	Biodiesel	Metanol
0.1436 ± 2.3E-10	0.1942 ± 7.5E-10	0.6507 ± 4.56E-10	0.0236	0.0407	0.9358	0.000541 ± 1.27E-09	0.0099 ± 1.28E-11	0.9895 ± 6.02E-13
0.0877 ± 2.37E-08	0.2409 ± 1.8E-07	0.6703 ± 1.51E-07	0.0227	0.0762	0.9011	0.000607 ± 3.22E-07	0.0182 ± 4.14E-08	0.9812 ± 3.85E-08
0.0391 ± 5.23E-08	0.2468 ± 2.81E-08	0.717 ± 2.12E-08	0.0206	0.1617	0.8177	0.000831 ± 3.1E-07	0.0392 ± 8.48E-09	0.96 ± 4.25E-09

Tabla I. 7 Composiciones estimadas biodiesel -metanol- glicerina 30 °C.

Composiciones estimadas FP			Composiciones globales			Composiciones estimadas FI		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.0070 ± 7.80E-05	0.2648 ± 2.77E-04	0.7282 ± 1.99E-04	0.1723	0.2167	0.6110	0.6813 ± 2.40E-04	0.0687 ± 8.53E-04	0.2500 ± 6.12E-04
0.0062 ± 9.95E-05	0.1793 ± 2.85E-04	0.8145 ± 1.86E-04	0.1240	0.1562	0.7198	0.6111 ± 4.11E-04	0.0609 ± 1.18E-03	0.3281 ± 7.70E-04
0.0052 ± 3.26E-05	0.1169 ± 5.97E-05	0.8779 ± 3.76E-05	0.0852	0.1074	0.8074	0.4954 ± 1.67E-04	0.0587 ± 3.06E-04	0.4459 ± 1.93E-04
0.0054 ± 1.43E-04	0.0935 ± 3.53E-04	0.9011 ± 2.13E-04	0.0701	0.0883	0.8415	0.4662 ± 8.75E-04	0.0568 ± 2.16E-03	0.4770 ± 1.30E-03
0.0060 ± 7.15E-06	0.0714 ± 1.69E-05	0.9226 ± 9.73E-06	0.0551	0.0694	0.8755	0.3953 ± 4.96E-05	0.0557 ± 1.17E-04	0.5490 ± 6.75E-05

Tabla I. 8 Composiciones estimadas biodiesel -metanol- glicerina 40 °C.

Composiciones estimadas FP			Composiciones globales			Composiciones estimadas FL		
Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol	Biodiesel	Glicerina	Metanol
0.00575 ± 0.00027	0.2335 ± 0.00098	0.7607 ± 0.00078	0.1542	0.1935	0.6524	0.6298 ± 0.00085	0.0651 ± 0.00313	0.3051 ± 0.00251
0.00572 ± 0.00024	0.1845 ± 0.00077	0.8098 ± 0.00061	0.125	0.1575	0.7176	0.5435 ± 0.00086	0.0625 ± 0.0027	0.3939 ± 0.00216
0.00581 ± 0.0047	0.1516 ± 0.00503	0.8426 ± 0.0048	0.1048	0.1319	0.7633	0.4878 ± 0.0183	0.0558 ± 0.0194	0.4564 ± 0.0186
0.00601 ± 0.00092	0.1281 ± 0.000522	0.8659 ± 0.00136	0.0898	0.1131	0.7971	0.4439 ± 0.0039	0.0496 ± 0.0022	0.5065 ± 0.0057

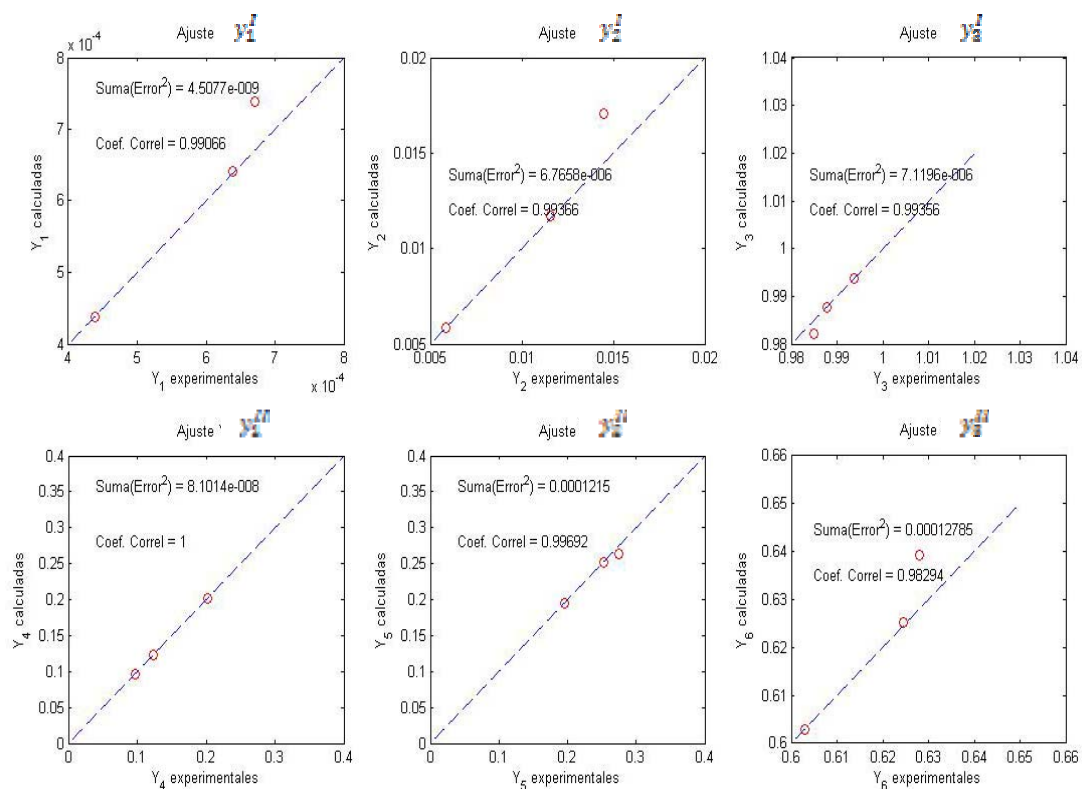


Figura I. 1 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) a 30°C.

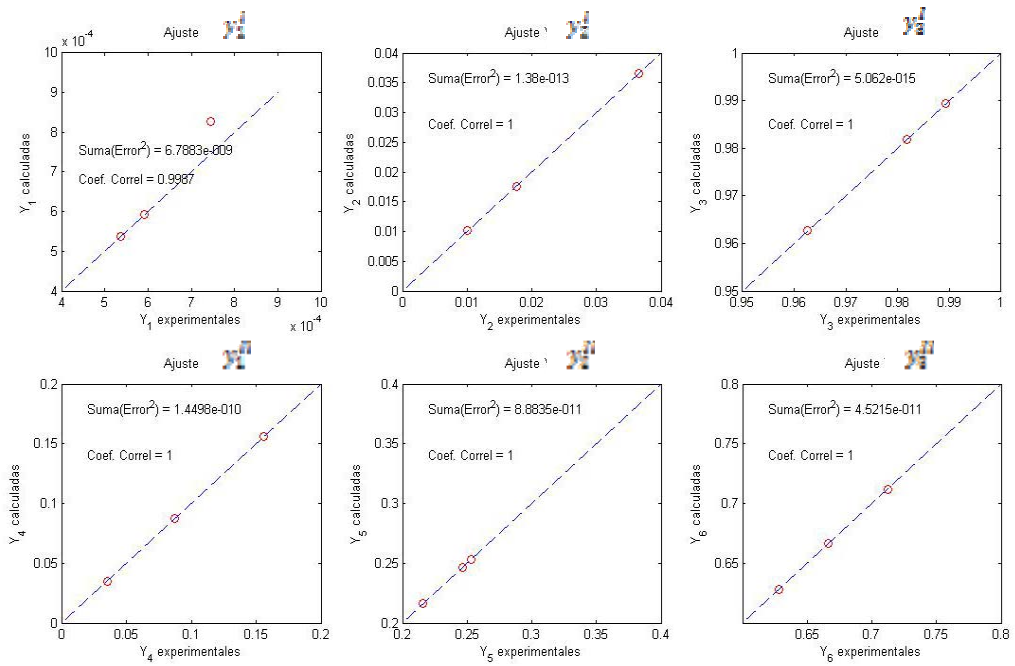


Figura I. 2 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema aceite de palma (1)-biodiesel (2)-metanol (3) a 40°C.

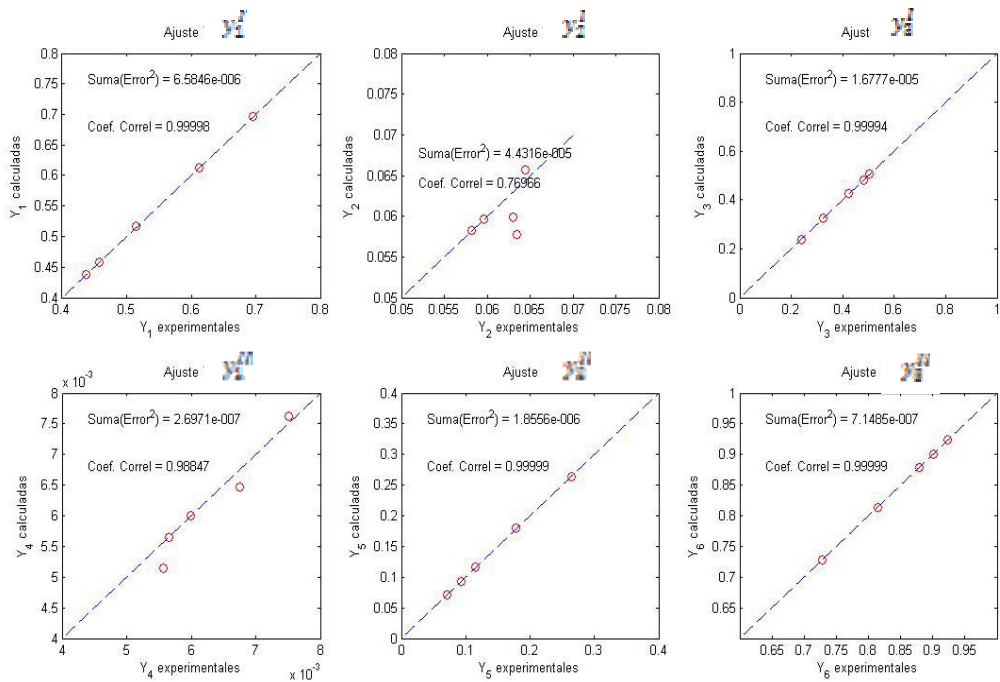


Figura I. 3 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema biodiesel (1)-glicerina (2)- metanol (3) a 30°C.

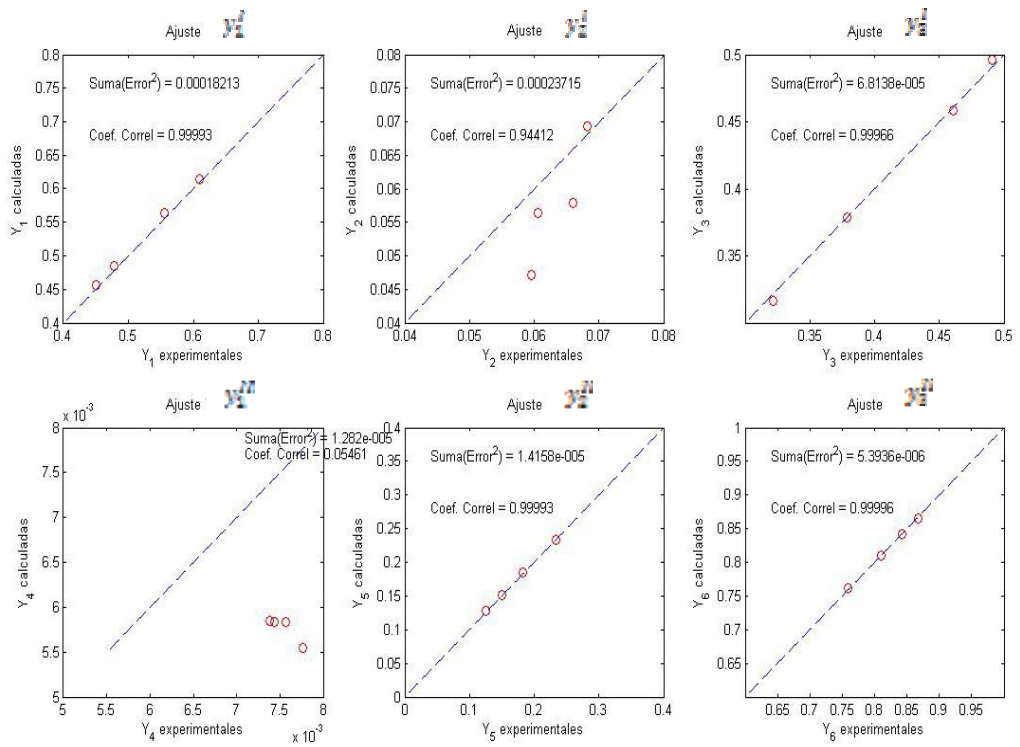


Figura I. 4 Composiciones experimentales vs estimadas del sistema biodiesel (1)- glicerina (2)- metanol (3) a 40°C.